

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-252239

(43)Date of publication of application : 15.09.2005

(51)Int.Cl.

H01L 21/027

(21)Application number : 2005-015928

(71)Applicant : AIR PRODUCTS &amp; CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 24.01.2005

(72)Inventor : ZHANG PENG

BUDHLALL BRIDGETTE M

PARRIS GENE EVERAD

BARBER LESLIE COX

(30)Priority

Priority number : 2004 764227	Priority date : 23.01.2004	Priority country : US
2005 030132	07.01.2005	US

(54) IMMERSION LITHOGRAPHIC FLUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an immersion fluid that is fairly compatible with a system in view of a fact that it is conventionally difficult to continuously maintain a liquid without bubbles as an immersion liquid between a resist and a lens in the immersion lithography.

SOLUTION: A suitable additive that is useful to conduct the immersion lithography in a working wavelength of scope of 140 to 365 nm and can be added to the immersion fluid, the immersion liquid containing an aqueous fluid, a non-aqueous fluid and at least one carrier medium selected from their mixture, and the immersion fluid containing at least one carrier medium and at least one additive.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

## [Claim 1]

Alkyl alcohol, an alkyl ethoxy rate, alkyl propoxy rates, and those derivatives, Alkylamine, an alkylamine ethoxy rate containing alkyl acid ester and an amine group, Acetylene sequence alcohol, acetylene sequence diol, and those ethylene oxide / propylene oxide derivatives, Alkyl poly glycoside, block oligomer, ethylene, and polymer of propylene oxide, A glucamine derivative of glycidyl ether and glycidyl ether, urea, A siloxane content compound, fluorination or acetylene sequence alcohol fluorinated selectively, diol, and those derivatives, A fluorochemical surfactant, an ionic liquid, a salt, and at least one sort of additive agents chosen from an electrolyte, A dipping fluid in which the dipping fluid concerned contains about 1% of the weight or more of an aquosity fluid when it is a dipping fluid included from about 1 ppm to the maximum solubility limit and at least one sort of additive agents concerned are fluorochemical surfactants.

## [Claim 2]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain alkyl alcohol.

## [Claim 3]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain at least one thing chosen from acetylene sequence alcohol, acetylene sequence diol, and those ethylene oxide / propylene oxide derivatives.

## [Claim 4]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain at least one thing chosen from alkyl alcohol, an alkyl ethoxy rate, alkyl propoxy rates, and those derivatives.

## [Claim 5]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain alkyl acid ester.

## [Claim 6]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain alkylamine.

## [Claim 7]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain an alkylamine ethoxy rate.

## [Claim 8]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain alkyl poly glycoside.

## [Claim 9]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain block oligomer.

## [Claim 10]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain polymer of ethylene oxide and propylene oxide.

## [Claim 11]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain glycidyl ether.

## [Claim 12]

The dipping fluid according to claim 1 containing a glucamine derivative in which said at least one sort of

additive agents are the glucamine derivatives of glycidyl ether, and contain at least one thing chosen from alkylamine, alkyl diamine, alkyl alcohol, and acetylene sequence alcohol.

[Claim 13]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain urea.

[Claim 14]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain a fluorochemical surfactant.

[Claim 15]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain a salt.

[Claim 16]

Said salt Metal salt, ammonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, The dipping fluid according to claim 15 containing at least one thing chosen from a halide salt, sulfate, a sulfide salt, a sulfonate, sulfite salt, an phosphate, phosphonate, phosphite, and those combination.

[Claim 17]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents are electrolytes.

[Claim 18]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain fluorination or acetylene sequence alcohol fluorinated selectively, diol, and those derivatives.

[Claim 19]

The dipping fluid according to claim 1 in which said at least one sort of additive agents contain a siloxane content compound which is at least one thing chosen from a polysiloxane, a poly (dimethyl) siloxane, polysiloxane polyester copolymers, and those combination.

[Claim 20]

It is a dipping fluid which has the transmissivity of not less than 50% on work wavelength of the range of 140 nm – 365 nm,

at least one sort of career media which are chosen from a group which consists of an aqueosity fluid, non-aqueous fluids, and those mixtures, and have a refractive index more than water on the above-mentioned work wavelength -- and

Alkyl alcohol, an alkyl ethoxy rate, alkyl propoxy rates, and those derivatives, Alkylamine, an alkylamine ethoxy rate containing alkyl acid ester and an amine group, Acetylene sequence alcohol, acetylene sequence diol, and those ethylene oxide / propylene oxide derivatives, Alkyl poly glycoside, block oligomer, ethylene, and polymer of propylene oxide, A glucamine derivative of glycidyl ether and glycidyl ether, urea, At least one sort of additive agents from about 1 ppm to the maximum solubility limit chosen from a siloxane content compound, fluorination or acetylene sequence alcohol fluorinated selectively, diol and those derivatives, a fluorochemical surfactant, an ionic liquid, a salt, and an electrolyte,

A dipping fluid in which the dipping fluid concerned contains about 1% of the weight or more of an aqueosity fluid when an implication and at least one sort of additive agents concerned are fluorochemical surfactants.

[Claim 21]

The dipping fluid according to claim 20 in which dynamic surface tension below about 55 dyne [ /cm ] <sup>2</sup> is shown in 23 \*\*, and 1 air bubbles / second with the maximum air-bubbles manometric method.

**[Claim 22]**

The dipping fluid according to claim 20 in which angle of contact of about 50 degrees or less is shown in 30 seconds.

**[Claim 23]**

The dipping fluid according to claim 20 in which specific absorbance below  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  is shown on work wavelength of 193 nm.

**[Claim 24]**

The dipping fluid according to claim 20 in which said at least one sort of career media are aqueosity fluids.

**[Claim 25]**

The dipping fluid according to claim 20 in which said at least one sort of career media are non-aqueous fluids.

**[Claim 26]**

The dipping fluid according to claim 20 in which said at least one sort of career media are the mixtures of an aqueosity fluid and a non-aqueous fluid.

**[Claim 27]**

The dipping fluid according to claim 26 in which said non-aqueous fluid is at least one thing chosen from methanol, ethanol, isopropyl alcohol, glycerol, ethylene glycol and its derivative, a polyethylene glycol, its derivative, and a tetrahydrofuran.

**[Claim 28]**

It is a dipping fluid which has the transmissivity of not less than 50% on work wavelength of the range of 140 nm – 365 nm, A dipping fluid whose non-aqueous fluid concerned is water miscibility when at least one sort of career media concerned are mixtures, including at least one sort of career media which are chosen from a mixture of an aqueosity fluid, a non-aqueous fluid, and a non-aqueous fluid and an aqueosity fluid, and have a refractive index more than water on said work wavelength.

**[Claim 29]**

Alkyl alcohol, an alkyl ethoxy rate, alkyl propoxy rates, and those derivatives, Alkylamine, an alkylamine ethoxy rate containing alkyl acid ester and an amine group, Acetylene sequence alcohol, acetylene sequence diol, and those ethylene oxide / propylene oxide derivatives, Alkyl poly glycoside, block oligomer, ethylene, and polymer of propylene oxide, A glucamine derivative of glycidyl ether and glycidyl ether, urea, A siloxane content compound, fluorination or acetylene sequence alcohol fluorinated selectively, diol, and those derivatives, The dipping fluid according to claim 28 for which the dipping fluid concerned contains about 1% of the weight or more of an aqueosity fluid including further a fluorochemical surfactant, an ionic liquid, a salt, and an electrolyte from 1 ppm to the maximum solubility limit when said at least one sort of additive agents are fluorochemical surfactants.

**[Claim 30]**

The dipping fluid according to claim 28 in which said non-aqueous fluid contains a non-aqueous fluid which is at least one thing chosen from citrate, bicyclohexyl, glycerol, a dodecane, cyclohexane, a decalin, octane, and cis-2-methyl cyclohexanol.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

## [Detailed Description of the Invention]

## [Background of the Invention]

## [0001]

The dipping lithography can give the improvement in good resolution, and a bigger numerical aperture from the conventional projection lithography in a predetermined exposure wavelength. For example, the dipping lithography can extend the lithography in the wavelength of 193 nm to below a 45-nm node, and can provide what this replaces with the exposure wavelength of 157 nm, super-ultraviolet (EUV) one, and other potential art.

## [0002]

The minimum surface unevenness width (W) which can be printed by an optical lithography system is decided by Rayleigh of a formula, i.e.,  $W = (k_1 \lambda) / (NA)$ , and  $k_1$  is a resolution coefficient in this formula.  $\lambda$  is the wavelength of exposure radiation and NA is a numerical aperture.

A numerical aperture (NA) is decided by formula  $NA = n \sin \alpha$ , and  $n$  is a refractive index of the medium in the circumference of a lens in this formula.

$\alpha$  is a light-receiving angle of a lens.

The physical full limits of NA to the exposure system using air as a medium between a lens and a wafer are 1. Since air causes comparatively large crookedness when light comes out of glass for the refractive index, it is the worst medium. Since the refractive indices of water and glass are about 1.44 and 1.52, respectively, far small crookedness takes place and they bring about a clearer and deeper focus by it.

## [0003]

A refractive index is larger than one to the space between a lens and a substrate, and the fluid called a dipping fluid (immersion fluid) in this specification is filled with dipping lithography in it. The dipping fluid should show low optical absorption on work wavelength, such as 193 nm and 157 nm, desirable, for example, and its affinity with photoresist and a lens material should be good, and it should be uniform, and should be non-stain resistance. A dipping fluid desirable to 193-nm dipping lithography is ultrapure water. A refractive index is in about 1.44, ultrapure water shows less than 5% of absorption in the work distance up to 6 mm, and its affinity with photoresist and a lens is good, and it is non-stain resistance in the overly pure gestalt.

Rayleigh of a formula is applied using  $n = 1.44$ , and if it assumes that  $\sin \alpha$  can amount to 0.93, a surface unevenness width of 193 nm can be given to the degree of theoretical minimum solution image of 36 nm. In addition it is taken into consideration about 15-nm dipping lithography, other dipping fluids are KRYTOX (trademark) and perfluoro polyether (PFPE).

## [Description of the Invention]

## [Problem(s) to be Solved by the Invention]

## [0004]

Although it was because improvement in the resolution according [ a part ] to a conventional method in the reason although dipping lithography is not widely carried out in the commercial semiconductor process until now was possible, the part was also for the restrictions on [ at the time of carrying out dipping lithography ] actual. Ranging over a wafer, it progresses here and there, and the wafer stage of a 193-nm typical exposure tool scans the reticle image of each field. In order to attain a high throughput, it should accelerate

quickly, and the stage should move to the position of the next field correctly, should stand it still, should scan a picture, and should progress to the position of the following within a time [ short subsequently ]. A dipping fluid is usually introduced between the resist surfaces of a lens and a substrate using the jet blast of a dipping fluid. The space between the lens and resist surface which are called work distance in this specification is 1 mm typically less than 6 mm. It is dramatically difficult to maintain the fluid which continues between a lens and the wafer in which resist was applied, and does not have a bubble for various factors, such as short processing cycle time, the minimum work distance, and kinetics of an immersion style. It has the suitable optical penetration characteristic and there is no congenial dipping fluid as chemically as a lithography system.

[0005]

It has become especially, strong [ the demand to which an immersion system is developed ] on the wavelength below 365 nm, since it seems that it is difficult increasingly more [ the capability to raise resolution by the conventional means, such as a fall of wavelength, ]. There is a limit in progress using a conventional method as a theoretical limit is approached, the numerical aperture, i.e., NA, which are produced with the lithography method which uses air as an immersion medium. Therefore, the congenial dipping fluid with a dipping lithography system and the system which has the work wavelength below 365 nm especially is needed.

[Means for Solving the Problem]

[0006]

A dipping fluid containing at least one sort of career media, a dipping fluid containing at least one sort of career media and at least one sort of additive agents, and an additive agent used by them are indicated here. In one side of this invention, alkyl alcohol, an alkyl ethoxy rate, alkyl propoxy rates, and those derivatives, Alkylamine, an alkylamine ethoxy rate containing alkyl acid ester and an amine group, Acetylene sequence alcohol, acetylene sequence diol, and those ethylene oxide / propylene oxide derivatives, Alkyl poly glycoside, block oligomer, ethylene, and polymer of propylene oxide, A glucamine derivative of glycidyl ether and glycidyl ether, urea, A siloxane content compound, fluorination or acetylene sequence alcohol fluorinated selectively, diol, and those derivatives, It is a dipping fluid which contains a fluorochemical surfactant, an ionic liquid, a salt, and at least one sort of additive agents chosen from an electrolyte from about 1 ppm to the maximum solubility limit, However, when at least one sort of additive agents concerned are fluorochemical surfactants, a dipping fluid in which the dipping fluid concerned contains about 1% of the weight or more of an aquosity fluid is provided.

[0007]

It is a dipping fluid which has the transmissivity of not less than 50% on work wavelength of the range of 140 to 365 nm in another side of this invention, At least one sort of career media which are chosen from a group which consists of an aquosity fluid, non-aqueous fluids, and those mixtures, and have a refractive index more than water on the work wavelength concerned, Alkyl alcohol, an alkyl ethoxy rate, alkyl propoxy rates, and those derivatives, Alkylamine, an alkylamine ethoxy rate containing alkyl acid ester and an amine group, Acetylene sequence alcohol, acetylene sequence diol, and those ethylene oxide / propylene oxide derivatives, Alkyl poly glycoside, block oligomer, ethylene, and polymer of propylene oxide, A glucamine derivative of glycidyl ether and glycidyl ether, urea, A siloxane content compound, fluorination or acetylene

sequence alcohol fluorinated selectively, diol, and those derivatives, It is a dipping fluid which is chosen from a fluorochemical surfactant, an ionic liquid, a salt, and an electrolyte and containing at least one sort of additive agents from about 1 ppm to the maximum solubility limit, However, when at least one sort of additive agents concerned are fluorochemical surfactants, a dipping fluid in which the dipping fluid concerned contains about 1% of the weight or more of an aquosity fluid is provided.

[0008]

It is a dipping fluid which has the transmissivity of not less than 50% on work wavelength of the range of 140 to 365 nm in the further side of this invention, At least one sort of career media chosen from a mixture of an aquosity fluid, a non-aqueous fluid, and a non-aqueous fluid and an aquosity fluid are included, When a refractive index in the work wavelength concerned of at least one sort of carrier media concerned is more than water and at least one sort of career media concerned are mixtures, a dipping fluid whose non-aqueous fluid concerned is water miscibility is provided.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0009]

At least one sort of career media are included, or the work wavelength of the range of 140–365 nm containing at least one sort of career media and at least one sort of additive agents and a dipping fluid useful although dipping lithography is especially carried out on the wavelength of 157 nm and/or 193 nm are indicated here. The terms of the “career medium” used here are an aquosity fluid which it may be used by itself, or at least one sort of additive agents are added, and can provide a dipping fluid, non-aqueous fluids, or those mixtures. The terms of the “fluid” which is here and is used are a gas, a fluid, nano particle suspension, a supersaturation fluid, a steam, and those combination. In the mode in which an aquosity fluid, a non-aqueous fluid, and/or a dipping fluid contain nano particle suspension, the average particle size of the nano particle contained in it is about 20% or less of work wavelength.

[0010]

At least one sort of additive agents exist in at least one sort of career media, For example, the thing which a salt, a surface-active agent, electrolytes, or those mixtures exist in a dipping fluid, Or the dipping fluid which contains at least one sort of career media without addition of at least one sort of additive agents, \*\*\*\* of the dipping fluid to the substrate which was considered that it can provide at least one of the following advantages, namely, applied resist is improved, It cuts down on making a defect by making substantially formation of micro air bubbles and nano air bubbles into the minimum, By forming the aggregate of one or more monomolecular layers in a resist dipping fluid interface or the interface of a resist protective layer and a dipping fluid, a resist surface is protected and extraction of the chemical from resist is prevented, If added to the dipping fluid which has a refractive index of 1.44 or more with the refractive index more than water, for example, the work wavelength of 193 nm, in work wavelength, will make surface unevenness size into the minimum, and resolution is made into the maximum, If there is no interaction of enabling achievement of smaller surface unevenness size, photoresist, and an optical element, when career media, such as water, have a low absorbance on the wavelength of the range of 140–365 nm, raise the refractive index of a dipping fluid. And by adding at least one sort of additive agents to the career medium which has opposite refractive index/temperature characteristics ( $dn/dT$ ) which can make the minimum change of a refractive index when put to a laser beam or heat, or can be abolished, It is thought that at least

one of the making [ into the minimum ]—change of surface unevenness size when put to light or heat \*\* can be provided. Addition of at least one sort of additive agents to a career medium or the career medium itself can provide the dipping fluid to which the absorbance of a dipping fluid is not made to increase intentionally on one or more work wavelength, or the dipping fluid which maintains an absorbance to less than 5%, less than 1%, or less than 0.5%. The dipping fluid containing at least one sort of career media and at least one sort of additive agents or the dipping fluid containing at least one sort of career media can show the total transmittance of not less than 50%, not less than 80%, or not less than 90%.

[0011]

The dipping fluid can contain the aquosity fluid which may add at least one sort of additive agents, a non-aqueous fluid, or at least one sort of career media which are those mixtures, or the dipping fluid can be the career medium itself as already stated.

[0012]

In some modes, the career medium can contain an aquosity fluid. In these modes, it can be [ whether a refractive index is equal to the refractive index of the water in work wavelength like the refractive index of 1.44 on the work wavelength of 193 nm, and ] more than it, for example. An aquosity fluid penetrates light, for example on the work wavelength of lithography systems, such as wavelength of the range of 140–365 nm. The term of the “aquosity” used here describes preferably the fluid carrier fluid object of 90 weight which contains at least 95% of the weight of water more preferably at least 80% of the weight. There is deionized water, ultrapure water, distilled water, redistilled water and water of a high-speed fluid chemicals (HPLC) grade with a low metal content, or deionized water in the example of a suitable aquosity fluid.

[0013]

In some modes, the career medium can contain a non-aqueous fluid. In addition to an aquosity fluid, in these modes, a non-aqueous fluid is instead used. As for the non-aqueous fluid chosen, in these modes, it is preferred not to react to the ingredient of others in a dipping fluid, photoresist coating on a substrate, a system optical element, or the substrate itself. As for a non-aqueous fluid, in the mode in which the dipping fluid contains at least one sort of additive agents, it is preferred not to react to at least one sort of contained additive agents concerned. a suitable fluid — cyclic alkane and non-cyclic alkane (for example, a dodecane.) Hexane, pentane, hexadecane, cyclohexane, bicyclohexyl, Tricyclo hexane, decahydronaphthalene, and cyclopentane, Fluorination (partial or full fluorination) hydrocarbon and its derivative (for example, perfluoro cyclohexane and a perfluoro decalin),  $\text{SF}_5$ -organic-functions carbonizing-ized hydrogen and halocarbon (for example, Freon (Freon)113), ether (for example, ethyl ether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) and a tetrahydrofuran (THF).) Ethylene glycol and its derivative, monomethyl ether, or 2-methoxy ethyl ether (jig rim), And although ester and those derivatives (for example, sodium octanoate and perfluoro sodium octanoate) were included but there are hydrocarbon and those derivatives in which limitation is not carried out to them, a suitable fluid is not limited to these. There are lactate, a pyruvate, and diol in the further typical fluid. Although ketone, such as acetone, ethyl acetate, cyclohexanone, acetone, N-methyl pyrrolidone (NMP), and methyl ethyl ketone, is contained in these fluids, a fluid is not limited to these. Amide, such as dimethylformamide and dimethylacetamide, an acetic anhydride, a propionic anhydride, etc. are contained in other typical non-aqueous fluids, without being limited to these. Although sulfur content compounds, such as mercaptan (for example, lauryl mercaptan) and a sulfone (for example, a

dimethylsulfone, diphenylsulfone, a sulfoxide (for example, dimethyl sulfoxide)), are contained in a typical non-aqueous fluid, a typical non-aqueous fluid is not limited to these. In the further non-aqueous fluid alcohols (PGPE), for example, propylene glycol propyl ether, Methanol, tetrahydrofurfuryl alcohol, 1-methyl cyclohexanol, Cyclohexanol, 2-methyl cyclohexanol, ADAMANTE methanol, Cyclopentanol, dimethyl-3-heptanol, dimethyl-4-heptanol, A dodecanol, oleyl alcohol, a pentanol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-butanediol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1-dodecanol, cyclooctane, Ethanol, 3-heptanol, 2-methyl-1-pentanol, a 5-methyl-2-hexanol, \*\*\*\*-2-methyl cyclohexanol, 3-hexanol, 2-heptanol, 2-hexanol, a 2,3-dimethyl-3-pentanol, propylene-glycol-methyl-ether acetate (PGMEA), Ethylene glycol and its derivative, a polyethylene glycol and its derivative, isopropyl alcohol (IPA), n-butyl ether, propylene glycol n-butyl ether (PGBE), 1-butoxy-2-propanol, a 2-methyl-3-pentanol, 2-methoxy ethyl acetate, 2-butoxyethanol, 2-ethoxyethylacetate, 1-pentanol, propylene glycol methyl ether, 3,6-dimethyl-3,6-octanol, \*\*\*\*\*, such as the derivatives, such as malt sugar, sorbitol, mannitol, \*\*, poly(vinyl) alcohol hydrolyzed completely selectively, 1,3-butanediol, glycerol, and thioglycerol. The further non-aqueous fluid can contain acid, such as sulfuric acid, lactic acid, octanoic acid, polyphosphoric acid, phosphoric acid, hexa fluorophosphoric acid, tartaric acid, methanesulfonic acid, trifluoromethanesulfonic acid, dichloroacetic acid, propionic acid, and citrate, for example. Silicone, such as silicone oil, may be sufficient as another non-aqueous fluid. There are 1,4-dioxane, 1,3-dioxolane, ethylene carbonate, propylene carbonate, and m-cresol in the further non-aqueous fluid. The non-aqueous fluid listed above is independent, and may be used combining an aqueous fluid, combining one or more sorts of other non-aqueous fluids.

[0014]

In some modes, the career medium can contain the mixture of at least one sort of aqueous fluids, and at least one sort of non-aqueous fluids. In these modes, a dipping fluid may contain at least one sort of non-aqueous fluids which are miscibility or are miscibility at water in an aqueous fluid. About 1 – 99 % of the weight of abbreviation or about 1 – the range of 50 % of the weight of abbreviation may be sufficient as the quantity of the non-aqueous fluid in a dipping fluid, and the remainder of the career medium in a dipping fluid contains an aqueous fluid. Although methanol, ethanol, isopropyl alcohol, glycerol, ethylene glycol and its derivative, a polyethylene glycol, its derivative, and THF are contained in the example of a water miscibility non-aqueous fluid, an example is not limited to these.

[0015]

In some modes, some non-aqueous fluids which have the specific absorbance (specific absorbance) of less than  $1 \text{ cm}^{-1}$  or less than  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  in the refractive index more than the refractive index of water, and one or more work wavelength of the range of 140–365 nm, In addition to a dipping fluid, the refractive index of a dipping fluid may be raised in the quantity of 0.1 to 100%, or 1 to 50% of range. In the work wavelength of 193 nm, the non-aqueous fluid can have a refractive index exceeding more than the refractive index of water, or 1.44. Although citrate ( $n=1.496$ ), bicyclohexyl ( $n=1.477$ ), glycerol ( $n=1.4730$ ), or cis-2-methyl cyclohexanol ( $n=1.4633$ ) is contained in the typical non-aqueous fluid which can be used on this work wavelength, Limitation is not carried out to these.

[0016]

In some modes, a dipping fluid contains at least one sort of additive agents from [ from / from 10 ppm to the maximum solubility limit / 1 ppm to 50 % of the weight ] 10 ppm to 10,000 ppm. The term of the "maximum

solubility limit" used here is related with the peak of at least one sort of additive agents which can provide the uniform solution which adds to a carrier medium and does not have a deposit of phase separation and/or at least one sort of additive agents. For the example of at least one sort of additive agents which are independent or can be used combining one or more sorts of other additive agents [ at least one sort of ] into a dipping fluid. Alkyl alcohol, for example, the polymers alcohol etc. which have one or more hydroxyls, Those (PO) derivatives (for example, diol etc.) that can include further an alkyl ethoxy rate, an alkyl propoxy rate, one, and two or more hydrophilic units, The alkyl acid ester etc. which have alkyl acid ester, for example, alkyl carboxylate, or one, and two or more carboxyl units, What [ has one or more amine groups as for which alkylamine, for example for a start, includes the second and a tertiary amine ], An alkylamine ethoxy rate, and acetylene sequence alcohol, acetylene sequence diol, And those ethylene oxide / propylene oxide derivatives, and alkyl poly glycoside, Block oligomer, polymer of ethylene and propylene oxide, and glycidyl ether. Or at least one glucamine derivative chosen from glycidyl ether, alkylamine, alkyl diamine, alkyl alcohol, acetylene sequence alcohol, and those combination, Urea, such as alkylurea or dialkylurea, and a siloxane content compound, For example, a polysiloxane, a poly (dimethyl) siloxane, a polysiloxane polyester copolymer, Or those derivatives, fluorination or the acetylene sequence alcohol fluorinated selectively, diol or those derivatives, a fluorochemical surfactant, and a salt and an electrolyte are contained. The additive agent listed upwards may be used alone, or may be used combining one or more sorts of other additive agents.

[0017]

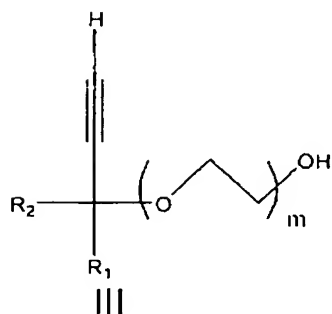
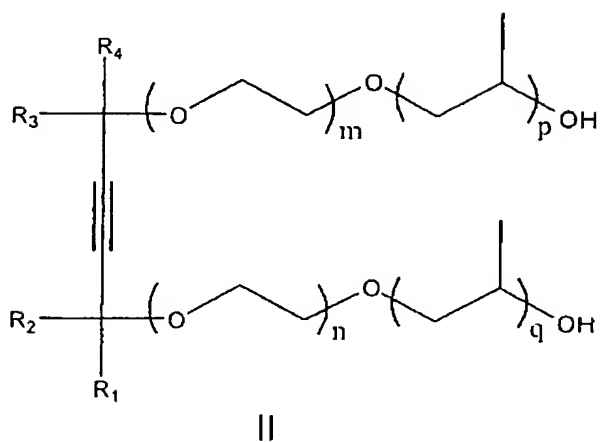
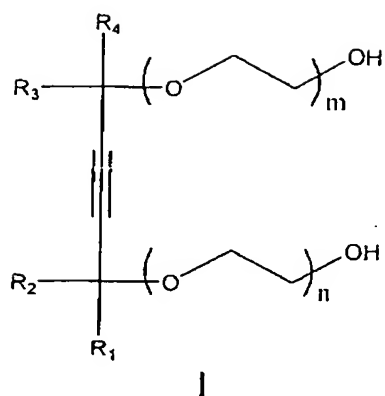
In some modes, at least one sort of additive agents are surface-active agents. It means that a typical surface-active agent shows amphiphilicity and gets used to hydrophilic nature and hydrophobicity simultaneously. An amphiphilic surface-active agent has 1 which has strong compatibility to water or two or more hydrophilic head groups, and a long hydrophobic tail part which crawls water by parent organic nature. In the mode at least one sort of whose additive agents are surface-active agents, ionicity (namely, anionic, cationicity, both sexes) or nonionic may be sufficient as the surface-active agent concerned.

[0018]

In some modes of this invention, the dipping fluid can contain at least one sort of additive agents which are acetylene sequence alcohol, acetylene sequence diol, or those ethylene oxide / propylene oxide derivatives. The typical acetylene sequence alcohol which can be used as at least one sort of additive agents in a dipping fluid, acetylene sequence diol, or those ethylene oxide / propylene oxide derivatives can be expressed by the following formula I-III,

[0019]

[Formula 1]



[0020]

It is the alkyl chain which is a straight chain in which  $R_1$  and  $R_4$  have a carbon atom of 3–10 respectively and independently in an upper type, or branched,  $R_2$  and  $R_3$  are alkyl chains which have a hydrogen atom or a carbon atom of 1–5 independently, respectively, and  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , and  $q$  are the number of the ranges of 0–20

independently, respectively. At least one sort of additive agents which have the formula I, II, or III, It is commercially available with a brand name of Air Products and Chemicals of Pennsylvania Allentown which is a grantee of this invention, SURFYNOL (registered trademark) from Inc., and DYNOL (registered trademark). In some modes, an acetylene sequence diol portion of a molecule of the formulas I and II is 2,4,5,9-tetramethyl 5-crepe-de-Chine 4,7-diol or 2,5,8,11-tetramethyl-6-dodecyne-5,8-diol. At least one sort of additive agents which have formula I-III can be prepared by some methods including a method of a statement on a U.S. Pat. No. 6313182 specification and the European patent laying-open-of-application No. 1115035 specification with which it is transferred, for example to a grantee of this invention, and the whole is incorporated here by reference.

[0021]

In the formulas I and II, an alkylene oxide portion with which it is expressed by  $(OC_2H_4)_n$  is a polymerization  $(n+m)$  ethylene oxide (EO) mol unit, and a portion with which it is expressed by  $(OC_3H_6)_p$  is a polymerization  $(p+q)$  propylene oxide (PO) mol unit. a value of  $(n+m)$  -- 0-30 -- desirable -- 1.3-15 -- the range of 1.3-10 may be more preferably sufficient. a value of  $(p+q)$  -- 0-30 -- desirable -- 1-10 -- the range of 1-2 may be more preferably sufficient.

[0022]

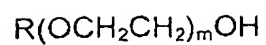
In other modes, the dipping fluid can contain at least one sort of additive agents expressed by following formula (IV) - (XI) from [ from / from 1 ppm to the maximum solubility limit / 1 ppm to 50 % of the weight ] 10 ppm to 10,000 ppm.

[0023]

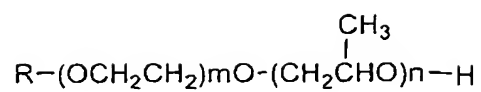
[Formula 2]



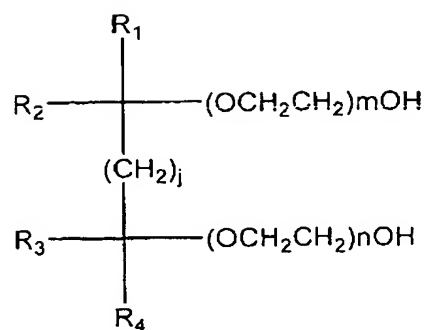
(IVa)



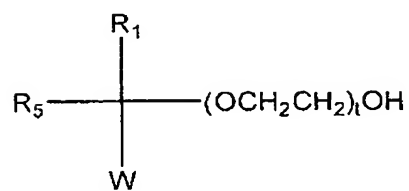
(IVb)



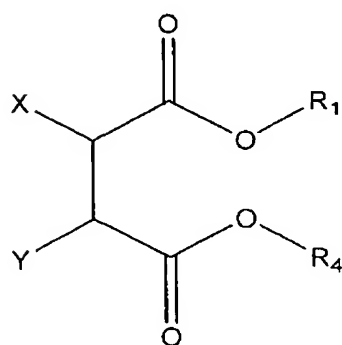
(IVc)



(IVd)



(IVe)



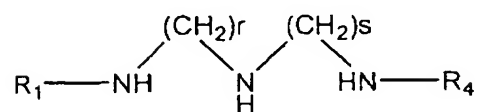
(Va)



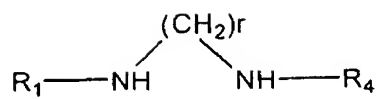
(Vb)



(Vc)



(VIa)



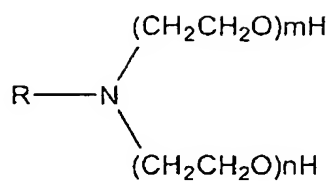
(VIb)

[0024]

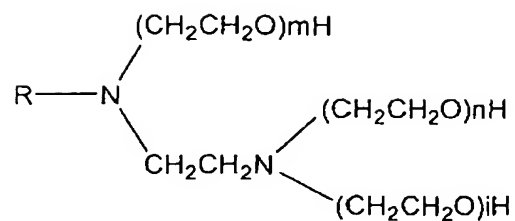
[Formula 3]

RNH<sub>2</sub>

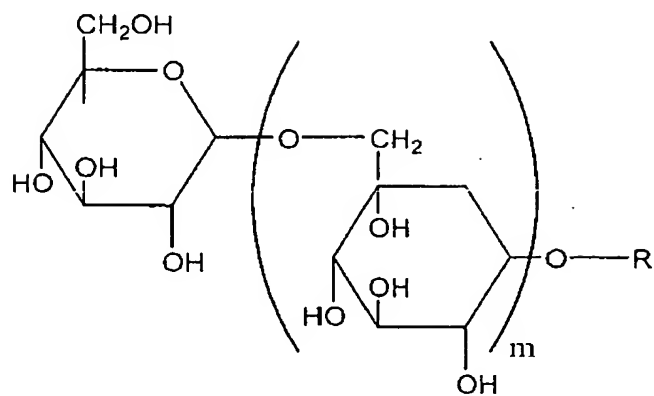
(VIc)



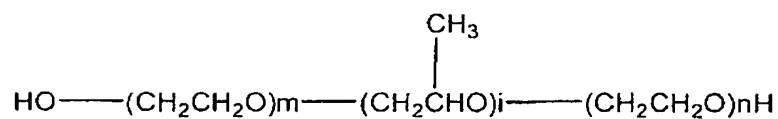
(VIId)



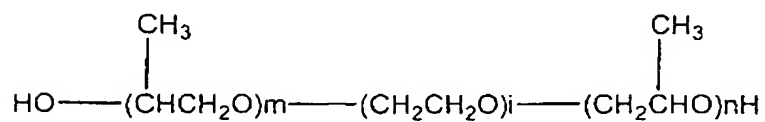
(VIe)



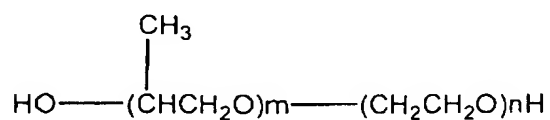
(VII)



(VIIIa)



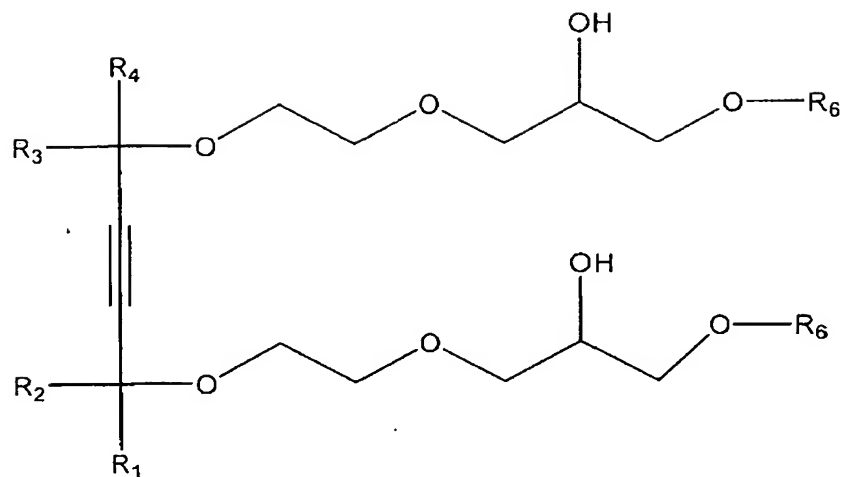
(VIIIb)



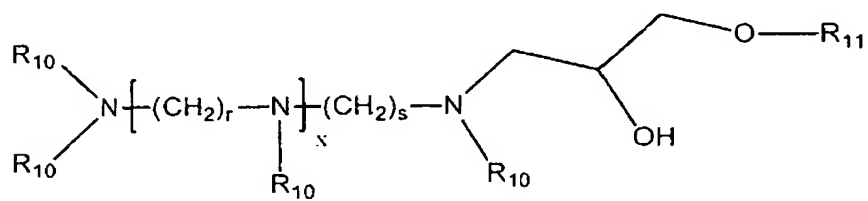
(VIIIc)

[0025]

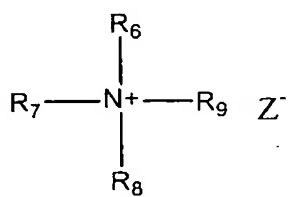
[Formula 4]



(IXa)



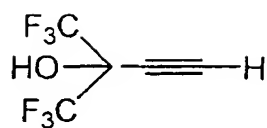
(IXb)



(X)

[0026]

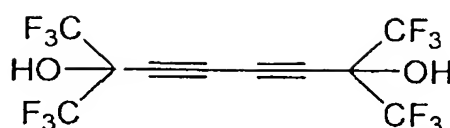
[Formula 5]



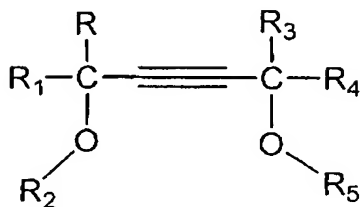
(Xla)



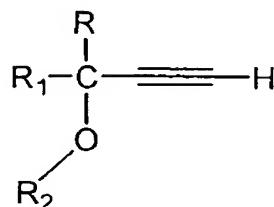
(Xlb)



(Xlc)



(Xld)



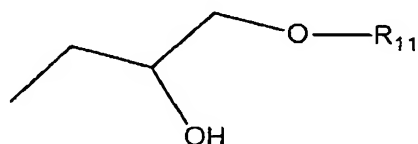
(Xle)

[0027]

In each of the above-mentioned formula, R, R<sub>1</sub>, and R<sub>4</sub> independently, respectively, The straight chain which has a carbon atom of 2-25, or 3-10 branched, or annular Alkyl, Are fluoro alkyl or a perfluoroalkyl group and independently R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>, respectively A hydrogen atom, The straight chain which has a carbon atom of 1-10, or 1-5 branched, or annular An alkyl group, The straight chain in which it is a fluoro alkyl group or a perfluoroalkyl group, and R<sub>5</sub> has a carbon atom of 1-10, Branched or they are annular alkyl, fluoro alkyl, or a perfluoroalkyl group, The straight chain which has a carbon atom of 4-16 branched, or annular R<sub>6</sub> Alkyl, Are fluoro alkyl or a perfluoroalkyl group and R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, and R<sub>9</sub> independently, respectively, It is a basis as which the straight chain which has a carbon atom of 1-6 branched, or it is annular alkyl, fluoro alkyl, or a perfluoroalkyl group, and R<sub>10</sub> is independently expressed in H or the following formula,

[0028]

[Formula 6]



[0029]

The straight chain which has a carbon atom of 4-22 branched, or R<sub>11</sub> is an annular alkyl group, W is a hydrogen atom or an alkynyl group, and X and Y are either a hydrogen atom or hydroxyl, and Z<sup>-</sup>, They are

either a halogen atom, hydroxyl, acetate or a carboxylate group, m, n, p, and q are the number of the ranges of 0–20 independently, respectively, r and s are 2 or 3 independently, respectively, t is the number of the ranges of 0–2, i is the number of the ranges of 0–20, x is the number of the ranges of 1–6, and M is the metal ion or ammonium ion of monovalence.

[0030]

Alkyl alcohol, such as polymers alcohol which has one or more hydroxyls, for example, may be sufficient as at least one sort of additive agents. There is sugar-alcohol or polyvinyl alcohol, such as sorbitol, in typical alkyl alcohol or polymers alcohol. Alkyl alcohol, alkyl ethoxy rates, or those propylene oxide derivatives may be sufficient as at least one sort of additive agents. The typical alkyl alcohol which can be used as at least one sort of additive agents in a dipping fluid, alkyl ethoxy rates, or those propylene oxide derivatives can be expressed by formula IVa–IVe. The example of the additive agent of the formula IVd is 2,4,7,9-tetramethyl 4,7-Deccan diol. Although there are 3,5-dimethyl-1-hexyn-3-ol and 2,6-dimethyl- 4-heptanol in the example of the additive agent of the formula IVe, limitation is not carried out to these. Alkyl acid ester, such as alkyl carboxylate, may be sufficient as at least one sort of additive agents. Formula Va–Vc can express typical alkyl carboxylate or alkyl acid ester which can be used as at least one sort of additive agents in a dipping fluid. Although there is tartaric acid diisopentyl in the example of the additive agent of the formula Va, limitation is not carried out to this. The alkylamine which has one or more amine groups including the second and a tertiary amine, or an alkylamine ethoxy rate may be sufficient as at least one sort of additive agents for a start. Formula VIa–VIe can express typical alkylamine or alkylamine ethoxy rate which can be used as at least one sort of additive agents in a dipping fluid. Although there is N,N'-bis(1,3-dimethylbutyl)ethylenediamine in the example of the additive agent of the formula VIa, limitation is not carried out to this. Alkyl poly glycoside may be sufficient as at least one sort of additive agents. The typical alkyl poly glycoside which can be used as at least one sort of additive agents in a dipping fluid is expressed by the formula VII. Polymer of block oligomer or ethylene, and propylene oxide may be sufficient as at least one sort of additive agents. Formula VIIIa–VIIIc can express polymer of typical block oligomer or ethylene, and propylene oxide which can be used as at least one sort of additive agents in a dipping fluid. A glucamine derivative with glycidyl ether or alkylamine, alkyl diamine, alkyl alcohol, or acetylene sequence alcohol may be sufficient as at least one sort of additive agents. Typical glycidyl ether or glucamine derivative which can be used as at least one sort of additive agents in a dipping fluid can be expressed by formula IXa–IXb. Although there is an addition of diethylenetriamine and n-butyl glycidyl ether in the example of the additive agent of the formula IXb, limitation is not carried out to this. Urea, such as alkylurea or dialkylurea, may be sufficient as at least one sort of additive agents, for example. Fluorination, the acetylene sequence alcohol fluorinated selectively or diol, and those derivatives may be sufficient as at least one sort of additive agents. The typical fluorination which can be used as at least one sort of additive agents in a dipping fluid, the acetylene sequence alcohol fluorinated selectively or diol, and those derivatives can be expressed by formula XIa–XIe. Although there is hexafluoro propanol acetylene in the example of the additive agent of the formula XIa, limitation is not carried out to this.

[0031]

On condition that a career medium contains at least 1% of the weight or more of an aquosity fluid, a fluorochemical surfactant may be sufficient as at least one sort of additive agents. A straight chain with

more fluorine atoms to it than a hydrogen atom which has a carbon atom of 2-10 in a typical fluorochemical surfactant, Annular Hydrofluorocarbon and  $F[CF(CF_2)CF_2]_n-O-[CH_2CH_2O]_m-H$ , [ branched or ]  $F[CF_2(CF_3)CF_2O]_nCFHCF_3$  (n in a formula is the number of the ranges of 1-5),  $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCF_2CF_3$  (n in a formula is the number of the ranges of 1-5), And  $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_m-O-CF_2H$  ((n+m) in a formula is the number of the ranges of 1-8), A mixture of ammonium salt of perfluoro carboxylic acid, fluoro aliphatic series ester,  $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$  in 25 to 70% of isopropanol solution of various weight percentages of a range (it is x= 1 in a formula, or 2, and) it is y= 2 or 1 and is x+y=3 --  $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(OH)_y$  (it is x= 1 in a formula, or 2, and) It is y= 2 or 1 and  $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SO_3H$  in a certain 4.5-% of the weight acetic acid solution and ammonium salt of perfluoro octanoic acid are contained by x+y=3.

[0032]

In some modes, a salt may be sufficient as at least one sort of additive agents. Metal salt, ammonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, a halide salt, sulfate, a sulfide salt, a sulfonate, sulfite salt, an phosphate, phosphonate, phosphite, and those derivatives are in a typical salt. For an example of metal salt, barium chloride, a calcium fluorophosphate dehydrate, Alkaline earth metal salt, such as calcium fluoride (n= 1.4338), a magnesium chloride, and magnesium sulfate, Alkali metal salt, such as a lithium chloride, potassium chloride, sodium chloride (n= 1.5443), sodium bisulfite, nitre cake acid caesium, hydrogen phosphate caesium, caesium methanesulfonate, cesium perchlorate, and phosphoric acid caesium, and transition metal salt, such as a cadmium chloride, are contained. In some modes, a salt, for example Tetrabutyl phosphonium chloride, Tetrabutylphosphonium methanesulfonate, tetrabutylphosphonium phosphate, A tetrabutylphosphonium star's picture, a tetraoctyl phosphonium star's picture, Trihexyl (tetradecyl) phosphonium hexafluorophosphate, Phosphonium salt, such as trihexyl (tetradecyl) phosphonium hexafluorophosphate and trihexyl (tetradecyl) phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, may be sufficient. In some modes, sulfonium salt, such as trialkyl sulfonium salt like trimethyl sulfonium salt, may be sufficient as a salt, for example. In some modes, a salt Sulfate, its alkyl, or an alkyl ethoxy rate derivative, For example, dimethyl sulfate, a sodium-dodecyl-sulfate salt, methyl (tributyl) phosphonium methyl sulfate, sodium dodecyl sulfate, octylsodium sulfate, sulfate of zinc, cadmium sulfate, cesium sulfate, lanthanum sulfate, etc. may be used. In some modes, sulfonates, such as alkyl sulfonate, alkyl ethoxy rate sulfonate, ADAMANTE methanesulfonate, adamantane potassium sulfonate, and xylene sulfone sodium, may be sufficient as a salt, for example. In some modes, halide salts, such as an aluminium chloride, aluminum bromide, aluminum fluoride, and aluminium iodide, may be sufficient as a salt, for example. Ammonium salt, such as alkyl ammonium salt, may be sufficient as at least one sort of additive agents.

[0033]

In some modes, an electrolyte may be sufficient as at least one sort of additive agents. In some specific modes, the electrolyte can show specific absorbance of less than  $1\text{ cm}^{-1}$  or less than  $0.5\text{ cm}^{-1}$  on a refractive index more than a refractive index of water, and work wavelength of the range of 140-365 nm. In a mode whose work wavelength is 193 nm, a refractive index is 1.44 or more.

[0034]

In some modes, the dipping fluid can contain an ionic liquid. A term of an "ionic liquid" used here is organic salt which is a fluid near a room temperature or the room temperature. In these modes, an ionic liquid can be

added to a dipping fluid, for example as an additive agent to an aqueous fluid and/or a non-aqueous fluid. For an example of a suitable ionic liquid which can be used here. Lantern III trifluoromethanesulfonate, tetramethylammonium hexafluorophosphate, Tetrabutylphosphonium, tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate, a tetraethylammonium screw (MARONATO (2-) borate and 1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium hexafluorophosphate are contained.)

[0035]

Other various ingredients may be arbitrarily added to a dipping fluid. Although there are stabilizer, a dissolution auxiliary agent, colorant, a wetting agent, a defoaming agent, a buffer, and a surface-active agent of other additions in these ingredients, limitation is not carried out to these. Generally, probably, each quantity of these additive agents is about 0.0001 to 1 % of the weight, or about 0.0001 to 0.1 % of the weight on the basis of full weight of a dipping fluid. In a mode to which a surface-active agent of one or more sorts of additions in a dipping fluid is added, any of a surface-active agent which McCutcheon's Emulsifiers and Detergents of a surface-active agent currently indicated here or a reference is shown may be sufficient as a surface-active agent.

[0036]

In a mode in which a dipping fluid contains at least one sort of additive agents, a dipping fluid can be prepared by mixing at least one sort of additive agents with at least one sort of career media which can be aqueous and/or a non-aqueous fluid, and all the additional ingredients. In some modes, one or more sorts of aqueous fluids, such as ultrapure water or HPLC water, are mixed with at least one sort of additive agents from [ from / from about 1 ppm to the maximum solubility limit / about 1 ppm to about 50 % of the weight ] about 10 ppm to about 10,000 ppm, and a dipping fluid is obtained. In another mode, from [ from about 1 ppm to the maximum solubility limit ] about 1 ppm to about 50 % of the weight, Or at least one sort of additive agents from about 10 ppm to about 10,000 ppm are mixed with one or more sorts of aqueous fluids until a uniform mixture is formed, subsequently one or more sorts of non-aqueous fluids are mixed, and a dipping fluid is obtained. In further mode, one or more sorts of non-aqueous fluids, such as a fluid indicated here, are mixed with at least one sort of additive agents from about 1 ppm to the maximum solubility limit, and a dipping fluid is obtained. In the above-mentioned mode, mixing can be performed in a temperature requirement (about 20-60 °C or about 40-60 °C), and an effect of the dissolution of a component can be mentioned, and a uniform mixture can be obtained. A dipping fluid obtained as a result may be filtered optionally, and particles which are not dissolved [ which may damage a substrate ] may be removed.

[0037]

In another mode, the dipping fluid can contain a career medium, i.e., at least one sort of aqueous fluids, at least one sort of non-aqueous fluids, and those mixtures. In a mode which is a mixture of two or more career media, a dipping fluid can be mixed in a temperature requirement (about 20-60 °C or 40-60 °C), and can obtain a uniform mixture.

[0038]

It is preferred to use a dipping fluid and to process at least a part of surface of a substrate which applied photoresist or resist coating. In a suitable substrate, gallium arsenide (GaAs), silicon (silicon), Materials, such as tantalum, copper, ceramics, aluminum/copper alloy, and polyimide, Although there are a compound containing silicon, such as crystalline silicon, polysilicon, an amorphous silicon, epitaxial silicon, a silica

dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), silicon nitride, and a doped silica dioxide, etc., a substrate is not limited to these. There is silicon, aluminum, or polymer resin in further typical substrate. In some modes, a dipping fluid contacts at least some of substrates or resist application substrates which applied photoresist, and is nonresponsiveness as substantially as resist coating. Although there is novolak resin, a polyvinyl phenol copolymer, or a copolymer of p-hydroxystyrene and t-butyl acrylate in typical resist coating, limitation is not carried out to these.

[0039]

A dipping fluid is applied to at least some substrates which applied photoresist coating. Subsequently, a photoresist spreading substrate is exposed to radiation with an optical apparatus, and a pattern brought about by photoresist coating is obtained. There is ultraviolet (UV) light, an electron beam, X-rays, laser, a lamp, or an ion beam in an example of a radiation source which can be used. In some modes, a radiation source emits light of wavelength of the range of work wavelength (140 nm – 365 nm) like 193 nm and 157 nm, for example. Depending on a mode, prebaking or a soft bake process can be carried out before an exposure process. This prebaking or a soft bake process can be performed for 30 to 120 seconds, for example on a hot plate in a temperature requirement (90 \*\* – 150 \*\*).

[0040]

Photoresist coating with a positive type or a negative mold radiation, or [ making the solubility to alkaline developing solutions applied to behind, such as a treating solution containing tetramethylammonium hydroxide (TMAH), a potassium hydrate, sodium hydroxide, or other bases, increase ] — or it is made to fall There are some which U.S. Pat. No. 6455234, No. 6268115, No. 6238849, No. 6127101, and No. 6120978 each specification are shown in further example of a developing solution. In positive type photograph REJISUTOKO Tyng, it will remain, after a field by which the mask is carried out from radiation developing negatives, and the field exposed on the other hand will not dissolve. A reverse thing happens in negative-mold photoresist coating. A dipping fluid of this invention can be suitably processed also with a substrate which has photoresist coating [ which / of a positive type or a negative mold ]. A photoresist picture by which pattern NINGU was carried out included stillness development, immersion development, spray development, or paddle development, but can develop it by various means which are not limited to them. Polymer which carries out bake of the substrate and is contained in photoresist is stiffened after development of a photoresist picture by which pattern NINGU was carried out. A bake process can be performed for 30 to 120 seconds in a temperature requirement (70 \*\* – 150 \*\*), for example.

[0041]

A typical dipping lithography process uses a device which has a wafer stage of a servomotor drive arranged in support of a resist application substrate or a wafer under optical apparatuses, such as a lens. Prism, mirrors, or those combination may be sufficient as an optical apparatus. a dipping fluid is supplied to at least 1 portion of a resist application substrate through one or more nozzles, and it is liquid — a ball (puddle) is formed. subsequently, a radiation source which emits light of work wavelength is liquid of a dipping fluid in at least 1 portions of a lens and a resist application substrate before exposure — it progresses through a ball.

[0042]

As for a dipping fluid, it is preferred to be applied to a photoresist spreading substrate as a prepared solution. However, in another mode, a direct front stirrup of contact with a base material surface may prepare a

dipping fluid in an application style during contact. For example, a constant rate of additive agents [ one or more sorts of ] are poured in into a continuous flow of an aqueous fluid and/or a non-aqueous fluid medium, or a dipping fluid that contains an additive agent optionally, and the dipping fluid concerned can be made. In some modes of this invention, at least one sort of additive agents [ some ] may be added to a substrate after application of a dipping fluid. At least one sort of additive agents can also constitute making it cover on material of high surface area devices (even if it includes other components, it does not need to be), such as a cartridge or a filter, or such a material from a mode of further others of this invention. As a result, a flow of an aqueous fluid and/or a non-aqueous fluid passes a cartridge or a filter, and, thereby, forms a dipping fluid. In another mode of this invention, a dipping fluid is prepared in a contact process. About this, at least one sort of additive agents are introduced to a base material surface by dropper or other means.

Subsequently, an aqueous fluid and/or a non-aqueous fluid medium are introduced into a base material surface, and it mixes with at least one sort of additive agents on a base material surface, and this forms a dipping fluid.

[0043]

In another mode of this invention, a concentration constituent containing at least one sort of additive agents may be prepared, it may dilute with an aqueous fluid and/or a non-aqueous fluid medium, and a dipping fluid may be provided. A concentration constituent of this invention or a "concentrate" makes it possible to dilute the concentrate to desired concentration and pH. A concentrate prolongs storage life of a product and also makes it possible to make shipment and storage easy again.

[0044]

Various means can be used for that of contact \*\*\*\*\* for a dipping fluid and a base material surface. Actual conditions (namely, temperature, time, etc.) of a contact process are broadly changeable, and although various factors and limitation are not carried out, they generally depend for them on character of a residue on a base material surface, the hydrophobicity of quantity and a base material surface, or hydrophilic nature. a stream line process for a contact process to apply a dipping fluid to up to a dynamic method, for example, a base material surface, etc. — it is — it is a static method, for example, liquid, — it can carry out by either, such as application of a ball. A dipping fluid may be sprayed on a base material surface by dynamic methods, such as a continual process, or may be sprayed on the surface by a static method, and may be made to remain. The time required of a contact process or time for a dipping fluid to contact a base material surface may be various from less than 1 second to hundreds of seconds. Preferably, the time required can be a range for 1 to 200 seconds, 1 to 150 seconds, or 1 to 40 seconds. A temperature requirement of a contact process may be various to 10 to [ to 10 to 100 \*\* ] 40 \*\*.

[Example]

[0045]

(Example 1) Dynamic surface tension

Dynamic-surface-tension (DST) data was collected with the maximum air-bubbles manometric method indicated to Langmuir 1986, 2, and pp428-432. Data was collected using Kruss of North Carolina Charlotte, and product Kruss BPmade from Inc. 2 air-bubbles pressure surface tension balance (bubble pressure tensiometer) at 0.1 air bubbles / second (b/s) – a cellular speed of the range of 20 b/s.

[0046]

This dynamic-surface-tension data brings about the information about the performance of at least one sort of additive agents in the state from quasi-equilibrium (0.1 b/s) to a comparatively high surface creation speed (20 b/s). The cellular high speed can respond to the dynamic liquid injection process in a dipping lithography process. It is desirable for dynamic surface tension to become lower than that (namely, 20 b/s 70–72 dynes/(cm)) of ultrapure water at a cellular high speed, and to especially make \*\*\*\* of a photoresist spreading substrate fitness more. Table I presents DST of the dipping fluid containing alkyl diol additive agent 2,4,7,9-tetramethyl 4,7-Deccan diol of various concentration applied to the aquosity fluid ultrapure water of the quantity of 100mL. This alkyl diol additive agent is added to ultrapure water with ambient air temperature, stirring in order to consider it as a uniform solution. A dipping fluid is a high bubble speed and showed, the dynamic surface tension, i.e., the dynamic surface tension lower 72 dynes /than cm, of water. This shows that it is effective for the dipping fluid of this invention reducing the surface tension of water in a dynamic process.

[0047]

[Table 1]

表 I : 動的表面張力

添加剤濃度	DST (ダイン /cm) 0. 1 b / s	DST (ダイン /cm) 1 b / s	DST (ダイン /cm) 6 b / s	DST (ダイン /cm) 15 b / s	DST (ダイン /cm) 20 b / s
0. 01 w t %	48. 7	54. 0	61. 9	67. 8	69. 0
0. 03 w t %	41. 8	43. 7	47. 5	53. 6	56. 5
0. 05 w t %	38. 5	39. 6	41. 8	45. 6	47. 6

[0048]

(Example 2) Get wet and it is the characteristic.

The included dipping fluid is [ alkyl diol additive agent 2,4,7,9-tetramethyl 4,7-Deccan diol ] damp, and The characteristic, It measured using the SESHIRU drops (Sessile drop) method with the G10-/DSA 10 Kruss drops Shape analyzer who ultrapure water is damp as comparison and is provided with the characteristic by Kruss USA of North Carolina Charlotte. This method estimates by the local field of the surface of a photoresist spreading substrate getting wet, and measuring the angle of contact between tangents [ in / for the characteristic / the baseline and the drop lower part of a drop of an aquosity developing solution ]. With the high speed camera, the breadth of the drop was caught for 2 minutes at the speed of per second two frames, and the angle of contact was measured. Photoresist is 193-nm resist typical acrylate type.

[0049]

Generally, a resist surface gets wet and a small angle of contact shows that the characteristic is better. As shown in Table II, \*\*\*\* of the resist surface improved by addition of the additive agent.

[0050]

[Table 2]

表 11 : 超純水と浸漬流体の接触角の比較

流体	接触角 (0 秒)	接触角 (5 秒)	接触角 (10 秒)	接触角 (30 秒)
超純水	62.9	62.9	62.5	61.6
0.02wt% 添加剤	54.1	53.5	52.8	51.8

[0051]

(Examples 2a-2e and comparative example (HPLC water))

the following additive agents with a quantity of 0.01 % of the weight, i.e., 100 ppm, — that is, Canal denaturation acetylene sequence diol, i.e., oxirane [(2-ethylhexyl) oxy] methyl, —, Rx prod w / polyethylene glycol ether and 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol (2:1), 2,4,7,9-tetramethyl 4,7-Deccan diol, ethoxyl-ized 2,4,7,9-tetramethyl 4,7-Deccan diol, A polysiloxane polyester copolymer (trademark), i.e., TEGOWET made from Goldschmidt Chemical of Pennsylvania McDonald. And the product made from Dupont of an ethoxyl-ized nonionic fluorochemical surfactant, i.e., Delaware Wilmington, ZONYLT (trademark) FSO which has formula  $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$  ( $y=0$  — about 15 of this formula), It mixed with 100mL of the aquosity fluid HPLC water made from Aldrich Chemical respectively, and the dipping fluids 2a-2e were obtained, respectively. These additive agents were added to HPLC of the aquosity fluid with ambient air temperature, stirring in order to consider it as a uniform mixture. In accordance with the method indicated for Example 2, the dynamic contact angle measured value measured with the substrate which applied unexposed 193-nm photoresist, i.e., the angle-of-contact measured value over predetermined time, was obtained about each of the dipping fluids 2a-2e and the HPLC water as comparison. The result of dynamic contact angle measurement is shown to drawing 1.

[0052]

(Example 3)

The absorbance of the dipping fluid was measured by ultraviolet-rays spectrometer. Wavelength was scanned from 210 nm to 185 nm. as being shown in drawing 2 — the wavelength of 193 nm — a 2,4,7,9-tetramethyl 4,7-Deccan diol additive agent — 0.02wt% — what was added made the absorbance only increase slightly While this additive agent is enough to reduce the angle of contact of resist 15%, it only does the increase of an absorbance in  $0.03-0.05\text{ cm}^{-1}$ . This absorbance is low enough, although work distance of 1 mm between the optical system and resist surface which maintain the total transmittance exceeding 95% is made possible. it improved — getting wet — it is possible to lead to the more uniform image formation of the whole wafer, and to improve the resolution of a picture.

[0053]

(Example 4)

Change of the thickness of an unexposed 193-nm photoresist solution was investigated using the crystal microbalance (QCM). Model CHI 405 of CH Instruments was used as a driver and a high-resolution frequency counter. This device was with the flow cell. The crystal oscillator was a product made from

International Crystal Manufacturing. The electrode was gold and were 1000 Å in thickness, and 0.201 inch in diameter. Crystal resonance frequency was 7.995MHz\*\*10Hz. The spin coat of the crystal oscillator was carried out with the photoresist solution. The way of spin was 10 seconds in 30 seconds and 3000RPM at per minute 1200 rotations (RPM). After-spreading bake (PAB) was 4 minutes at 125 \*\*. Subsequently, the vibrator was exposed to desired time ultraviolet radiation. Subsequently, each vibrator was put on the sensor probe and it has arranged in a fluid flow cell. PC of Dell performed control of the device using the CHI software program. Frequency data was collected every 0.01 second. In order to make it there be no bad condition in a data acquisition process, 15 seconds after data acquisition started, the flow of the dipping fluid which contains at least one sort of additive agents 0.01% of the weight was started. The holding time which passes through a flow cell was about 2 seconds. The experiment was suspended 2 minutes afterward. Drawing 3 the dimethyl- 4-heptanol of an additive agent, canal denaturation acetylene sequence diol, and an ethoxyl-ized nonionic fluorochemical surfactant in 100 ml of ultrapure water 0.01 % of the weight, i.e., the dipping fluid contained 100 ppm. Change of the thickness in nm unit about the ultrapure water as comparison is compared.

[0054]

(Example 5)

It prepared at the room temperature by mixing various dipping fluids which contain at least one sort of additive agents 0.01% of the weight, and forming a uniform solution into ultrapure water 200mL of an aqueous fluid. The foaming height examination of Ross-Miles or ASTM D 1173-53 were used, and each dipping fluid was examined about disappearance of the bubble. The result of this examination about each dipping fluid is shown to Table III.

[0055]

[Table 3]

表 1 1 1

添加剤	初期の泡高さ (cm)	泡のなくなる までの時間 (秒)	動的泡高さ (1)
2, 4, 7, 9-テトラメチルデカン-4, 7-ジオール	0	0	0
2-ヒドロキシコハク酸ジブチルエステル	1.5	0	0
エトキシ化2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール	1.3	30	0
疎水変性アセチレン列ジオール	1.7	>300	1.0
ポリシロキサン-ポリエステルコポリマー	0.4	3	0

(1) cmで測定した、1分後に残留している泡

[0056]

(Examples 6a-6j)

Various dipping fluids were prepared at the room temperature by mixing and forming a uniform solution. The additive agent in the career medium which constitutes a dipping fluid, and the dipping fluid in the case of existing is shown to Table IV. Change ( $dn/dT$ ) of the optical characteristic of a typical dipping fluid and HPLC water of a comparative example, i.e., absorption, an absolute index of refraction, and the refractive index by temperature was measured. The result is shown to Table IV. Drawing 4 compares the absolute index of refraction in the wavelength of 193 nm of various dipping fluids indicated here. Absorption, i.e.,  $A/I$ , was measured on the wavelength of 193 nm using double beam ultraviolet-visible light Lamda 900 spectrometer made from Perkin-Elmer. Absolute indices of refraction are 193 nm in wavelength, and  $21.5 \pm$  in temperature, and were measured using the experiment unit called a VUV Hilger-Chance refractive-index meter / angle gauge. Change ( $dn/dT$ ) of the refractive index by temperature arranges and measured the fluid sample in a V groove fused silica cell to the angle gauge. Temperature control of the angle gauge is carried out, and a seal is carried out from the atmosphere under strict temperature control ( $\pm 0.01$ ). With the angle gauge, the measured value of the absolute index of refraction of the absorption course length of not less than 500 micrometers was obtained at the wavelength of 193 nm, or 157 nm.

[0057]

The result of Table IV shows that the dipping fluid of a statement can bring about  $dn/dT$  of a higher refractive index and zero here to a comparative example, i.e., water. The dipping fluid which has a relative more high refractive index depending on the case can make possible a numerical aperture ( $NA > 1$ ) required for a sub 45nm node. It also becomes possible to obtain the deeper depth of focus, and the gap of the 193-nm immersion lithography of a drainage system and extreme-ultraviolet lithography can be filled with use of these fluids.

[0058]

In accordance with the method indicated for Example 2, the dynamic contact angle measured value measured with the unexposed 193-nm photoresist spreading substrate, i.e., the angle-of-contact measured value over predetermined time, was obtained about the dipping fluids 6b, 6g, 6j, 6k, and 6k and the HPLC water as comparison. The result of dynamic contact angle measurement is shown in drawing 5.

[0059]

[Table 4]

表 1 V

例	添加剤	キャリア媒体	193 nm での吸収 ( $\text{cm}^{-1}$ )	193 nm での $n$ (21.5°C)	$dn/dT$ (°C)
比較例	—	水 (HPLC)	0.0400	1.4366	$-1.00 \times 10^{-4}$
例 6 a	硫酸亜鉛 (50%)	水 (HPLC) (50%)	3.3050	1.4884	$-1.60 \times 10^{-4}$
例 6 b	メタンスルホン酸 セリウム (70%)	水 (HPLC) (30%)	1.9390	1.5154	—
例 6 c	トリメチルスルホ ニウムメチルスル フェート (40%)	水 (HPLC) (60%)	2.6230	1.4885	—
例 6 d	—	1, 3-ブタン ジオール	5.4860	1.4656	$-1.60 \times 10^{-4}$
例 6 e	ポリビニル アルコール (10%)	水 (HPLC) (90%)	5.3970	1.4556	$7.90 \times 10^{-5}$
例 6 f	—	グリセロール	>6	1.6159	$-2.88 \times 10^{-4}$
例 6 g	—	ドデカン	1.1440	1.5573	—
例 6 h	—	ビシクロヘキシ ル	>6	1.6438	$-7.30 \times 10^{-4}$
例 6 i	—	シクロヘキサン	1.5230	1.5655	—
例 6 j	—	メタンスルホン 酸 (50%) / 水 (HPLC) (50%)	0.9400	1.5010	$-2.50 \times 10^{-4}$
例 6 k	—	デカリン	>6	1.5606	—
例 6 l	—	グリセロール (50%) / 水 (HPLC) (50%)	>6	1.5727	—

[Brief Description of the Drawings]

[0060]

[Drawing 1] It is a figure which presents the dynamic contact angle measured value of various modes of the dipping fluid of this invention to unexposed 193-nm photoresist.

[Drawing 2] It is the figure which was measured using ultraviolet-rays spectrometer and which presents the absorbance spectrum of the mode of ultrapure water and the dipping fluid of this invention.

[Drawing 3] It is a figure in comparison with ultrapure water which presents change of the dipping fluid of this invention of the thickness (nm) of various modes.

[Drawing 4] It is a figure which compares the absolute index of refraction of various dipping fluids indicated here it measured on the wavelength of 193 nm here.

[Drawing 5] It is a figure which presents the dynamic contact angle measured value of various modes of the dipping fluid of this invention to unexposed 193-nm photoresist.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-252239

(P2005-252239A)

(43) 公開日 平成17年9月15日 (2005.9.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/027F1  
H01L 21/30 515Dテーマコード (参考)  
5F046

審査請求 有 請求項の数 30 O L 外国語出願 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2005-15928 (P2005-15928)  
 (22) 出願日 平成17年1月24日 (2005.1.24)  
 (31) 優先権主張番号 10/764227  
 (32) 優先日 平成16年1月23日 (2004.1.23)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 11/030132  
 (32) 優先日 平成17年1月7日 (2005.1.7)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591035368  
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ  
 インコーポレイテッド  
 AIR PRODUCTS AND CH  
 EMICALS INCORPORATE  
 D  
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ  
 ンタウン ハミルトン ブールヴァード  
 7201  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液浸リソグラフィ流体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 従来、液浸リソグラフィーにおいてレジスト／レンズ間の液浸液として泡の無い液体を維持することが困難であった。そこでシステムと相性のよい液浸流体を提供する。

【解決手段】 140nm～365nmの範囲の作業波長で液浸リソグラフィを実施するのに有用な、液浸流体に加えることができる好適な添加剤と、水性流体、非水性流体及びそれらの混合物から選択される少なくとも1種のキャリア媒体を含む液浸流体と、少なくとも1種のキャリア媒体及び少なくとも1種の添加剤を含む液浸流体が開示される。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルキルアルコール、アルキルエトキシレートとアルキルプロポキシレート及びそれらの誘導体、アルキル酸エステル、アミン基を含むアルキルアミン、アルキルアミンエトキシレート、アセチレン列アルコールとアセチレン列ジオール及びそれらのエチレンオキシド／プロピレンオキシド誘導体、アルキルポリグリコシド、ブロックオリゴマー、エチレン及びプロピレンオキシドのポリマー、グリシジルエーテル、グリシジルエーテルのグルカミン誘導体、尿素、シロキサン含有化合物、フッ素化又は部分的にフッ素化されたアセチレン列アルコールとジオール及びそれらの誘導体、フッ素系界面活性剤、イオン性液体、塩、及び電解質から選択される少なくとも 1 種の添加剤を、約 1 p p m から最大溶解限度まで含む液浸流体であり、当該少なくとも 1 種の添加剤がフッ素系界面活性剤である場合には当該液浸流体は約 1 重量%以上の水性流体を含む、液浸流体。

10

## 【請求項 2】

前記少なくとも 1 種の添加剤がアルキルアルコールを含む、請求項 1 に記載の液浸流体

## 【請求項 3】

前記少なくとも 1 種の添加剤が、アセチレン列アルコール、アセチレン列ジオール、及びそれらのエチレンオキシド／プロピレンオキシド誘導体から選択される少なくとも 1 つのものを含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

## 【請求項 4】

前記少なくとも 1 種の添加剤が、アルキルアルコール、アルキルエトキシレートとアルキルプロポキシレート及びそれらの誘導体から選択される少なくとも 1 つのものを含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

20

## 【請求項 5】

前記少なくとも 1 種の添加剤がアルキル酸エステルを含む、請求項 1 に記載の液浸流体

## 【請求項 6】

前記少なくとも 1 種の添加剤がアルキルアミンを含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

## 【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の添加剤がアルキルアミンエトキシレートを含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

30

## 【請求項 8】

前記少なくとも 1 種の添加剤がアルキルポリグリコシドを含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

## 【請求項 9】

前記少なくとも 1 種の添加剤がブロックオリゴマーを含む、請求項 1 に記載の液浸流体

## 【請求項 10】

前記少なくとも 1 種の添加剤がエチレンオキシドとプロピレンオキシドのポリマーを含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

40

## 【請求項 11】

前記少なくとも 1 種の添加剤がグリシジルエーテルを含む、請求項 1 に記載の液浸流体

## 【請求項 12】

前記少なくとも 1 種の添加剤が、グリシジルエーテルのグルカミン誘導体であって、アルキルアミン、アルキルジアミン、アルキルアルコール及びアセチレン列アルコールから選択される少なくとも 1 つのものを含むグルカミン誘導体を含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

## 【請求項 13】

前記少なくとも 1 種の添加剤が尿素を含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

50

## 【請求項 14】

前記少なくとも 1 種の添加剤がフッ素系界面活性剤を含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

## 【請求項 15】

前記少なくとも 1 種の添加剤が塩を含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

## 【請求項 16】

前記塩が、金属塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ハライド塩、硫酸塩、スルフィド塩、スルホン酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、亜リン酸塩及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つのものを含む、請求項 15 に記載の液浸流体。

10

## 【請求項 17】

前記少なくとも 1 種の添加剤が電解質である、請求項 1 に記載の液浸流体。

## 【請求項 18】

前記少なくとも 1 種の添加剤が、フッ素化又は部分的にフッ素化されたアセチレン列アルコールとジオール及びそれらの誘導体を含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

## 【請求項 19】

前記少なくとも 1 種の添加剤が、ポリシロキサン、ポリ（ジメチル）シロキサン、ポリシロキサンポリエステルコポリマー及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つのものであるシロキサン含有化合物を含む、請求項 1 に記載の液浸流体。

## 【請求項 20】

140 nm ～ 365 nm の範囲の作業波長で 50 % 以上の透過率を有する液浸流体であって、

20

水性流体、非水性流体及びそれらの混合物からなる群から選択され上記作業波長で水以上の屈折率を有する少なくとも 1 種のキャリア媒体、及び

アルキルアルコール、アルキルエトキシレートとアルキルプロポキシレート及びそれらの誘導体、アルキル酸エステル、アミン基を含むアルキルアミン、アルキルアミンエトキシレート、アセチレン列アルコールとアセチレン列ジオール及びそれらのエチレンオキシド／プロピレンオキシド誘導体、アルキルポリグリコシド、ブロックオリゴマー、エチレン及びプロピレンオキシドのポリマー、グリシジルエーテル、グリシジルエーテルのグルカミン誘導体、尿素、シロキサン含有化合物、フッ素化又は部分的にフッ素化されたアセチレン列アルコールとジオール及びそれらの誘導体、フッ素系界面活性剤、イオン性液体、塩、及び電解質から選択される、約 1 ppm から最大溶解限度までの少なくとも 1 種の添加剤、

30

を含み、当該少なくとも 1 種の添加剤がフッ素系界面活性剤である場合には当該液浸流体は約 1 重量 % 以上の水性流体を含む、液浸流体。

## 【請求項 21】

最大気泡圧力法により 23℃ 及び 1 気泡／秒で約 55 ダイン／cm<sup>2</sup> 以下の動的表面張力を示す、請求項 20 に記載の液浸流体。

## 【請求項 22】

30 秒で約 50° 以下の接触角を示す、請求項 20 に記載の液浸流体。

40

## 【請求項 23】

作業波長 193 nm で 0.5 cm<sup>-1</sup> 以下の比吸光度を示す、請求項 20 に記載の液浸流体。

## 【請求項 24】

前記少なくとも 1 種のキャリア媒体が水性流体である、請求項 20 に記載の液浸流体。

## 【請求項 25】

前記少なくとも 1 種のキャリア媒体が非水性流体である、請求項 20 に記載の液浸流体。

## 【請求項 26】

前記少なくとも 1 種のキャリア媒体が水性流体と非水性流体の混合物である、請求項 2

50

0に記載の液浸流体。

【請求項27】

前記非水性流体が、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、グリセロール、エチレングリコール及びその誘導体、ポリエチレングリコール及びその誘導体、並びにテトラヒドロフランから選択される少なくとも1つのものである、請求項26に記載の液浸流体。

【請求項28】

140nm～365nmの範囲の作業波長で50%以上の透過率を有する液浸流体であって、水性流体、非水性流体、及び非水性流体と水性流体との混合物から選択され前記作業波長で水以上の屈折率を有する少なくとも1種のキャリア媒体を含み、且つ、当該少なくとも1種のキャリア媒体が混合物である場合には当該非水性流体が水混和性である、液浸流体。

【請求項29】

アルキルアルコール、アルキルエトキシレートとアルキルプロポキシレート及びそれらの誘導体、アルキル酸エステル、アミン基を含むアルキルアミン、アルキルアミンエトキシレート、アセチレン列アルコールとアセチレン列ジオール及びそれらのエチレンオキシド／プロピレンオキシド誘導体、アルキルポリグリコシド、ブロックオリゴマー、エチレン及びプロピレンオキシドのポリマー、グリシジルエーテル、グリシジルエーテルのグルカミン誘導体、尿素、シロキサン含有化合物、フッ素化又は部分的にフッ素化されたアセチレン列アルコールとジオール及びそれらの誘導体、フッ素系界面活性剤、イオン性液体、塩、及び電解質を1ppmから最大溶解限度まで更に含み、前記少なくとも1種の添加剤がフッ素系界面活性剤である場合には当該液浸流体は約1重量%以上の水性流体を含む、請求項28に記載の液浸流体。

【請求項30】

前記非水性流体が、クエン酸、ビシクロヘキシル、グリセロール、ドデカン、シクロヘキサン、デカリン、オクタン及びcis-2-メチルシクロヘキサノールから選択される少なくとも1つのものである非水性流体を含む、請求項28に記載の液浸流体。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

液浸リソグラフィは、所定の露光波長において、従来の投影リソグラフィより良好な解像度の向上及びより大きな開口数を与えることができる。例えば、液浸リソグラフィは波長193nmでのリソグラフィを45nmノード以下まで拡張でき、それにより157nmの露光波長、超紫外(EUV)及びその他の潜在的な技術に替わるものを提供できよう。

【0002】

光学リソグラフィ系により印刷可能な最小表面凹凸幅(W)は、レイリーの式、すなわち $W = (k_1 \lambda) / (NA)$ によって決まり、この式において $k_1$ は解像度係数であり、 $\lambda$ は露光放射線の波長であり、NAは開口数である。開口数(NA)は、式 $NA = n \cdot \sin \alpha$ により決まり、この式においてnはレンズの周囲にある媒体の屈折率であり、 $\alpha$ はレンズの受光角である。レンズとウェハの間の媒体として空気を用いる露光システムに対するNAの物理的な限界値は1である。空気は、その屈折率のために、光がガラスから出るときに比較的大きな屈曲を引き起こすので、最悪の媒体である。水及びガラスの屈折率はそれぞれ約1.44及び1.52であるから、はるかに小さい屈曲が起こり、それによってより鮮明でより深い焦点をもたらす。

【0003】

液浸リソグラフィでは、レンズと基材の間の空間に、屈折率が1より大きく、この明細書において液浸流体(immersion fluid)と称する、液体が満たされる。液浸流体は、好ましくは、例えば193nm及び157nmなどの作業波長で低い光吸収を示し、フォトレジスト及びレンズ材料との相性がよく、均一で、且つ非汚染性であるべ

10

20

30

40

50

きである。193nmの液浸リソグラフィに好ましい液浸流体は超純水である。超純水は屈折率が約1.44であり、6mmまでの作業距離で5%未満の吸収を示し、フォトリソスト及びレンズとの相性がよく、その超純粋な形態において非汚染性である。 $n = 1.44$ を用いてレイリーの式を適用し、 $\sin \alpha$ が0.93に達することができると仮定すると、193nmの表面凹凸幅は理論最小解像度36nmに達することができると仮定すると、15nmの液浸リソグラフィについて考慮されているなおそのほかの液浸流体は、KRYTOX（商標）及びパーフルオロポリエーテル（PFPE）である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

これまでは、液浸リソグラフィは商業的な半導体処理において広く実施されていないが、その理由は、一部は従来法による解像度の向上が可能であったからであるが、一部は液浸リソグラフィを実施する際の実際の制約ためでもあった。典型的な193nmの露光ツールのウェハステージは、ウェハをまたいであちこちに進み、各領域のレチクル画像を走査する。高いスループットを達成するために、ステージは素早く加速し、次の領域の位置へ正確に移動し、静止し、画像を走査し、次いで短い時間内に次の位置へと進むべきである。液浸流体は、通常、液浸流体のジェット噴流を利用してレンズと基材のレジスト表面の間に導入される。この明細書において作業距離と称する、レンズとレジスト表面の間の空間は6mm未満、典型的には1mmである。短い処理サイクル時間、最小限の作業距離、及び浸漬流の動力学などの種々の因子のために、レンズとレジストが塗布されたウェハの間に持続して泡のない液体を維持することは非常に困難である。更に、適切な光学透過特性を有しリソグラフィシステムと化学的に相性のよい液浸流体がない。

【0005】

波長の低下などの従来の手段により解像度を向上させる能力が、特に365nm未満の波長では、ますます困難に思われることから、浸漬システムを開発する要求がより強くなっている。更に、浸漬媒体として空気を利用するリソグラフィ方法により生じる開口数すなわちNAが理論的限界に近づくにつれて、従来法を利用する進歩には限界がある。従って、液浸リソグラフィシステム、特に365nm未満の作業波長を有するシステムとの相性のよい液浸流体が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

少なくとも1種のキャリア媒体を含む液浸流体、少なくとも1種のキャリア媒体と少なくとも1種の添加剤とを含む液浸流体、及びそれらで使用する添加剤が、ここに開示される。本発明の一つの側面において、アルキルアルコール、アルキルエトキシレートとアルキルプロポキシレート及びそれらの誘導体、アルキル酸エステル、アミン基を含むアルキルアミン、アルキルアミンエトキシレート、アセチレン列アルコールとアセチレン列ジオール及びそれらのエチレンオキシド／プロピレンオキシド誘導体、アルキルポリグリコシド、ブロックオリゴマー、エチレン及びプロピレンオキシドのポリマー、グリシジルエーテル、グリシジルエーテルのグルカミン誘導体、尿素、シロキサン含有化合物、フッ素化又は部分的にフッ素化されたアセチレン列アルコールとジオール及びそれらの誘導体、フッ素系界面活性剤、イオン性液体、塩、並びに電解質から選択される少なくとも1種の添加剤を約1ppmから最大溶解限度まで含む液浸流体であって、但し当該少なくとも1種の添加剤がフッ素系界面活性剤である場合には当該液浸流体は約1重量%以上の水性流体を含む液浸流体が、提供される。

【0007】

本発明のもう一つの側面において、140nmから365nmの範囲の作業波長で50%以上の透過率を有する液浸流体であり、水性流体、非水性流体及びそれらの混合物からなる群から選択され当該作業波長で水以上の屈折率を有する少なくとも1種のキャリア媒体と、アルキルアルコール、アルキルエトキシレートとアルキルプロポキシレート及びそれらの誘導体、アルキル酸エステル、アミン基を含むアルキルアミン、アルキルアミンエ

10

20

30

40

50

トキシレート、アセチレン列アルコールとアセチレン列ジオール及びそれらのエチレンオキシド／プロピレンオキシド誘導体、アルキルポリグリコシド、ブロックオリゴマー、エチレン及びプロピレンオキシドのポリマー、グリシジルエーテル、グリシジルエーテルのグルカミン誘導体、尿素、シロキサン含有化合物、フッ素化又は部分的にフッ素化されたアセチレン列アルコールとジオール及びそれらの誘導体、フッ素系界面活性剤、イオン性液体、塩、並びに電解質から選択される、約1ppmから最大溶解限度までの少なくとも1種の添加剤とを含む液浸流体であって、但し当該少なくとも1種の添加剤がフッ素系界面活性剤である場合には当該液浸流体は約1重量%以上の水性流体を含む液浸流体が、提供される。

#### 【0008】

本発明の更なる側面において、140nmから365nmの範囲の作業波長で50%以上の透過率を有する液浸流体であって、水性流体、非水性流体、及び非水性流体と水性流体との混合物から選択される少なくとも1種のキャリア媒体を含み、当該少なくとも1種のキャリア媒体の当該作業波長での屈折率が水以上であり、且つ、当該少なくとも1種のキャリア媒体が混合物である場合には当該非水性流体が水混和性である、液浸流体が提供される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

少なくとも1種のキャリア媒体を含む、又は少なくとも1種のキャリア媒体と少なくとも1種の添加剤とを含む、140～365nmの範囲の作業波長、特に157nm及び／又は193nmの波長で液浸リソグラフィを実施するのに有用な液浸流体が、ここに開示される。ここで使用する「キャリア媒体」という用語は、それ自体で使用してもよく、又は少なくとも1種の添加剤が添加されて液浸流体を提供することができる、水性流体、非水性流体、又はそれらの混合物のことである。ここで使用する「流体」という用語は、気体、液体、ナノ粒子懸濁液、過飽和液体、蒸気、及びそれらの組み合わせのことである。水性流体、非水性流体及び／又は液浸流体がナノ粒子懸濁液を含む態様では、それに含まれるナノ粒子の平均粒子寸法は作業波長の約20%以下である。

#### 【0010】

少なくとも1種のキャリア媒体中に少なくとも1種の添加剤が存在すること、例えば液浸流体中に塩、界面活性剤、電解質又はそれらの混合物などが存在すること、あるいは少なくとも1種の添加剤の添加なしに少なくとも1種のキャリア媒体を含む液浸流体は、以下の利点の少なくとも1つを提供することができると考えられ、すなわち、レジストを塗布した基材への液浸流体の濡れを改善すること、マイクロ気泡及びナノ気泡の形成を実質的に最小限にすることにより欠陥ができるのを減らすこと、レジストー液浸流体界面又はレジスト保護層と液浸流体の界面に1以上の単分子層の集合体を形成することによりレジスト表面を保護してレジストからの化学物質の浸出を防止すること、作業波長において水以上の屈折率、例えば193nmの作業波長で1.44以上の屈折率を持つ液浸流体に加えられると表面凹凸サイズを最小にし、且つ解像度を最大にして、より小さい表面凹凸サイズを達成可能にすること、フォトリジストと光学素子との相互作用がないとすれば、水などのキャリア媒体が140～365nmの範囲の波長で低い吸光度を有する場合に液浸流体の屈折率を上げること、そしてレーザー光又は熱に曝された時の屈折率の変化を最小にし又はなくすることができる反対の屈折率／温度特性( $dn/dT$ )を有するキャリア媒体に少なくとも1種の添加剤を加えることにより、光又は熱に曝された時の表面凹凸サイズの変化を最小にすること、の少なくとも1つを提供することができると考えられる。更に、キャリア媒体への少なくとも1種の添加剤の添加、又はキャリア媒体自体が、1以上の作業波長で液浸流体の吸光度を有意に増加させない液浸流体、あるいは吸光度を5%未満、又は1%未満、又は0.5%未満に維持する液浸流体を提供することができる。少なくとも1種のキャリア媒体と少なくとも1種の添加剤とを含む液浸流体、又は少なくとも1種のキャリア媒体を含む液浸流体は、50%以上、80%以上、又は90%以上の全透過率を示すことができる。

10

20

30

40

50

## 【0011】

すでに述べたとおり、液浸流体は、少なくとも1種の添加剤を添加してもよい水性流体、非水性流体、又はそれらの混合物である少なくとも1種のキャリア媒体を含むことができ、あるいは、液浸流体はキャリア媒体自体であることができる。

## 【0012】

一部の態様では、キャリア媒体は水性流体を含むことができる。これらの態様では、例えば193nmの作業波長で1.44の屈折率などのように、屈折率は作業波長での水の屈折率に等しいかそれ以上であることができる。更に、水性流体は、例えば140~365nmの範囲の波長などのような、リソグラフィシステムの作業波長で光を透過する。ここで使用する「水性」という用語は、少なくとも80重量%、好ましくは90重量%の、より好ましくは少なくとも95重量%の水を含む、流体分散媒体を記述するものである。好適な水性流体の例には、脱イオン水、超純水、蒸留水、二回蒸留水、及び金属含量の低い高速液体化学（HPLC）グレードの水又は脱イオン水がある。

10

## 【0013】

一部の態様では、キャリア媒体は非水性流体を含むことができる。これらの態様では、非水性流体は水性流体に加えて、又はその代わりに使用される。これらの態様では、選択される非水性流体は、液浸流体中のその他の成分、基材上のフォトレジストコーティング、システム光学素子、又は基材自体と反応しないことが好ましい。液浸流体が少なくとも1種の添加剤を含有している態様では、非水性流体は、含有されている当該少なくとも1種の添加剤と反応しないことが好ましい。好適な流体には、環状アルカン及び非環状アルカン（例えば、ドデカン、ヘキサン、ペンタン、ヘキサデカン、シクロヘキサン、ビシクロヘキシル、トリシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン及びシクロペンタンや、フッ素化（部分的又は完全フッ素化）炭化水素及びその誘導体（例えばパーフルオロシクロヘキサン及びパーフルオロデカリン）や、SF<sub>5</sub>-官能化炭化水素や、ハロカーボン（例えばフレオン（Freon）113）や、エーテル（例えばエチルエーテル（Et<sub>2</sub>O）、テトラヒドロフラン（THF）、エチレングリコール及びその誘導体、モノメチルエーテル、又は2-メトキシエチルエーテル（ジグリム））、そしてエステル及びそれらの誘導体（例えばオクタン酸ナトリウム及びパーフルオロオクタン酸ナトリウム）、を含めた、とは言えそれらに限定はされない、炭化水素及びそれらの誘導体があるが、好適な流体はこれらに限定されない。更なる典型的な流体には、ラクテート、ピルベート、及びジオールがある。これらの流体には、アセトン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、アセトン、N-メチルピロリドン（NMP）及びメチルエチルケトンなどのケトンが含まれるが、流体はこれらに限定されない。このほかの典型的な非水性流体には、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミドや、無水酢酸、無水プロピオン酸などが、これらに限定されることなく含まれる。典型的な非水性流体には、メルカプタン（例えばラウリルメルカプタン）、スルホン（例えばジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホキシド（例えばジメチルスルホキシド））などの硫黄含有化合物が含まれるが、典型的な非水性流体はこれらに限定されない。更なる非水性流体には、アルコール類、例えばプロピレングリコールプロピルエーテル（PGPE）、メタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、1-メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、アダマンタメタノール、シクロペンタノール、ジメチル-3-ヘプタノール、ジメチル-4-ヘプタノール、ドデカノール、オレイルアルコール、ペンタノール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1-ドデカノール、シクロオクタン、エタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ペンタノール、5-メチル-2-ヘキサノール、シス-2-メチルシクロヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノール、2,3-ジメチル-3-ペンタノール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチレングリコール及びその誘導体、ポリエチレングリコール及びその誘導体、イソプロピルアルコール（IPA）、n-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル（PGBE）、1-ブトキシ-2-プロパノ

20

30

40

50

ール、2-メチル-3-ペンタノール、2-メトキシエチルアセテート、2-ブトキシエタノール、2-エトキシエチルアセトアセテート、1-ペンタノール、プロピレングリコールメチルエーテル、3, 6-ジメチル-3, 6-オクタノール、マルトース、ソルビトール、マンニトール、超、完全及び部分的に加水分解されたポリ(ビニル)アルコール、1, 3-ブタンジオール、グリセロール及びチオグリセロールなどのその誘導体など、がある。更なる非水性流体は、例えば硫酸、乳酸、オクタン酸、ポリリン酸、リン酸、ヘキサフルオロリン酸、酒石酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ジクロロ酢酸、プロピオン酸、及びクエン酸などの、酸を含むことができる。更に別の非水性流体は、シリコンオイルなどのシリコンでもよい。更なる非水性流体には、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、及びm-クレゾールがある。以上に列記した非水性流体は単独で、1種以上の他の非水性流体と組み合わせて、あるいは水性流体と組み合わせて使用してもよい。

10

#### 【0014】

一部の態様では、キャリア媒体は、少なくとも1種の水性流体と少なくとも1種の非水性流体の混合物を含むことができる。これらの態様では、液浸流体は、水性流体に混和性である又は水に混和性である非水性流体を少なくとも1種含有してもよい。液浸流体中の非水性流体の量は、約1〜約99重量%又は約1〜約50重量%の範囲でよく、液浸流体中のキャリア媒体の残部は水性流体を含む。水混和性非水性流体の例には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、グリセロール、エチレングリコール及びその誘導体、ポリエチレングリコール及びその誘導体、そしてTHFが含まれるが、例はこれらに限定されない。

20

#### 【0015】

一部の態様では、水の屈折率以上の屈折率及び140〜365nmの範囲の1以上の作業波長において $1\text{ cm}^{-1}$ 未満又は $0.5\text{ cm}^{-1}$ 未満の比吸光度(specific absorbance)を有する一部の非水性流体を、0.1〜100%又は1〜50%の範囲の量で液浸流体に加えて、液浸流体の屈折率を上昇させてもよい。193nmの作業波長において、非水性流体は、水の屈折率以上又は1.44を超える屈折率を有することができる。この作業波長で使用する典型的な非水性流体には、クエン酸( $n=1.496$ )、ビスクロヘキシル( $n=1.477$ )、グリセロール( $n=1.4730$ )、又はcis-2-メチルシクロヘキサノール( $n=1.4633$ )が含まれるが、これらに限定はされない。

30

#### 【0016】

一部の態様では、液浸流体は、10ppmから最大溶解限度まで、又は1ppmから50重量%まで、又は10ppmから10,000ppmまでの、少なくとも1種の添加剤を含む。ここで使用する「最大溶解限度」という用語は、キャリア媒体に添加して相分離及び/又は少なくとも1種の添加剤の析出のない均一な溶液を提供できる少なくとも1種の添加剤の最大量に関する。液浸流体中において単独で、又は1種以上の他の少なくとも1種の添加剤と組み合わせて使用することができる少なくとも1種の添加剤の例には、アルキルアルコール、例えば1以上のヒドロキシル基を有する高分子アルコールなどや、アルキルエトキシレート、アルキルプロポキシレート、及び1つ及び複数の親水性単位を更に含むことができるそれらの(PO)誘導体(例えばジオールなど)や、アルキル酸エステル、例えばアルキルカルボキシレート、又は1つ及び複数のカルボキシル単位を有するアルキル酸エステルなどや、アルキルアミン、例えば、第一、第二及び第三アミンを含めた1以上のアミン基を有するものなどや、アルキルアミンエトキシレートや、アセチレン列アルコール、アセチレン列ジオール、及びそれらのエチレンオキシド/プロピレンオキシド誘導体や、アルキルポリグリコシドや、ブロックオリゴマーや、エチレン及びプロピレンオキシドのポリマーや、グリシジルエーテル又は、グリシジルエーテルとアルキルアミン、アルキルジアミン、アルキルアルコール、アセチレン列アルコール及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つとのグルカミン誘導体や、アルキル尿素又はジア

40

50

ル) シロキサン、ポリシロキサンポリエステルコポリマー、又はそれらの誘導体などや、フッ素化又は部分的にフッ素化されたアセチレン列アルコール、ジオール、又はそれらの誘導体や、フッ素系界面活性剤や、塩、及び電解質が含まれる。上に列記した添加剤は、単独で使用してもよく、あるいは1種以上の他の添加剤と組み合わせて使用してもよい。

【0017】

一部の態様では、少なくとも1種の添加剤は界面活性剤である。典型的な界面活性剤は両親媒性を示し、同時に親水性にも疎水性にもなれることを意味する。両親媒性界面活性剤は、水に対して強い親和性を有する1又は複数の親水性ヘッドグループと、親有機性で水をはじく長い疎水性テール部を持つ。少なくとも1種の添加剤が界面活性剤である態様では、当該界面活性剤はイオン性（すなわちアニオン性、カチオン性、両性）でも非イオン性でもよい。

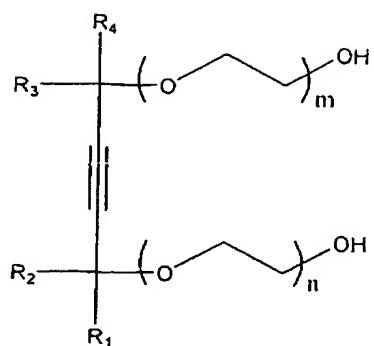
10

【0018】

本発明の一部の態様では、液浸流体は、アセチレン列アルコール、アセチレン列ジオール、又はそれらのエチレンオキシド／プロピレンオキシド誘導体である、少なくとも1種の添加剤を含むことができる。液浸流体中で少なくとも1種の添加剤として使用することができる典型的なアセチレン列アルコール、アセチレン列ジオール、又はそれらのエチレンオキシド／プロピレンオキシド誘導体は、以下の式I～IIIにより表すことができ、

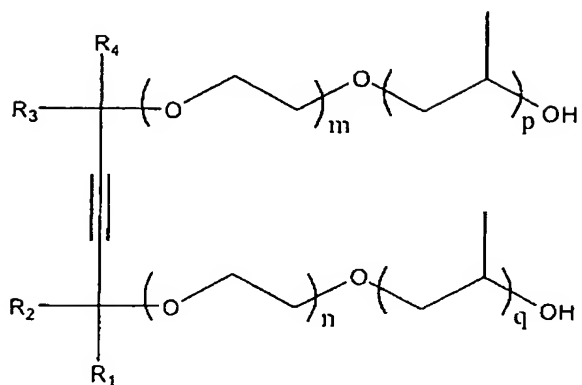
【0019】

## 【化 1】



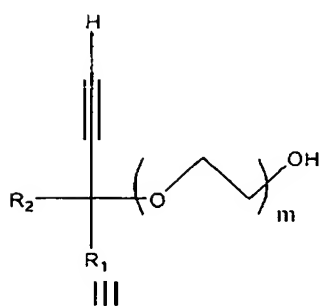
I

10



II

20



III

30

40

## 【 0 0 2 0 】

上式において、 $R_1$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立に、3～10の炭素原子を有する直鎖の又は枝分かれしたアルキル鎖であり、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1～5の炭素原子を有するアルキル鎖であり、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 及び $q$ はそれぞれ独立に0～20の範囲の数である。式I、II又はIIIを有する少なくとも1種の添加剤は、本発明の譲受人であるペンシルバニア州AllentownのAir Products and Che

50

m i c a l s , I n c . から S U R F Y N O L (登録商標) 及び D Y N O L (登録商標) の商標名で商業的に入手可能である。一部の態様において、式 I 又は I I の分子のアセチレン列ジオール部分は、2, 4, 5, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール又は 2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオールである。式 I ~ I I I を有する少なくとも 1 種の添加剤は、例えば本発明の譲受人に譲渡され参照により全体がここに組み込まれる米国特許第 6 3 1 3 1 8 2 号明細書及び欧州特許出願公開第 1 1 1 5 0 3 5 号明細書に記載の方法を含めて、いくつかの方法で調製することができる。

【0021】

式 I 及び I I において、 $(OC_2H_4)$  により表されるアルキレンオキシド部分は  $(n + m)$  重合エチレンオキシド (EO) モル単位であり、 $(OC_3H_6)$  により表される部分は  $(p + q)$  重合プロピレンオキシド (PO) モル単位である。 $(n + m)$  の値は 0 ~ 30、好ましくは 1.3 ~ 15、より好ましくは 1.3 ~ 10 の範囲でよい。 $(p + q)$  の値は 0 ~ 30、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 2 の範囲でよい。

【0022】

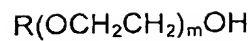
その他の態様では、液浸流体は、下記の式 (I V) ~ (X I) により表される少なくとも 1 種の添加剤を、1 p p m から最大溶解限度まで、又は 1 p p m から 50 重量%まで、又は 10 p p m から 10,000 p p m まで含むことができる。

【0023】

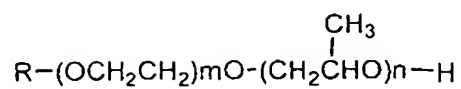
【化 2】



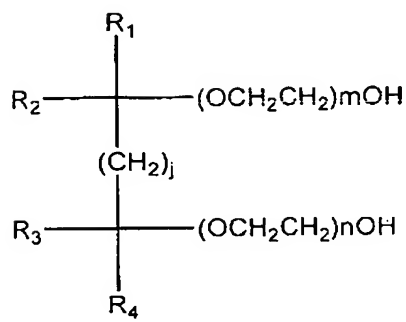
(IVa)



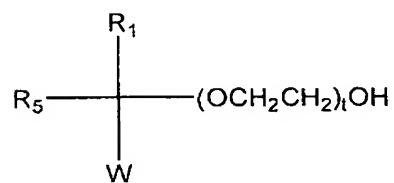
(IVb)



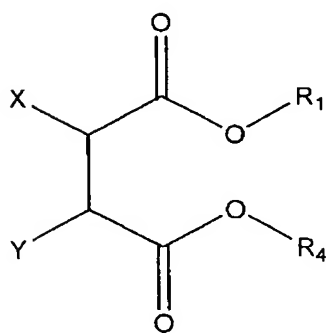
(IVc)



(IVd)



(IVe)



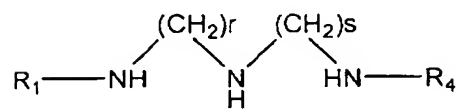
(Va)



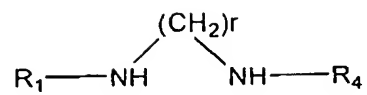
(Vb)



(Vc)



(VIa)



(VIb)

10

20

30

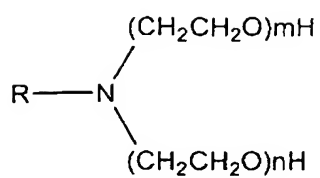
40

【 0 0 2 4 】

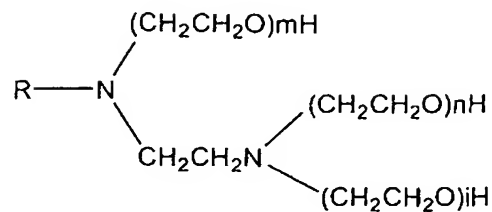
【化 3】

RNH<sub>2</sub>

(VIc)

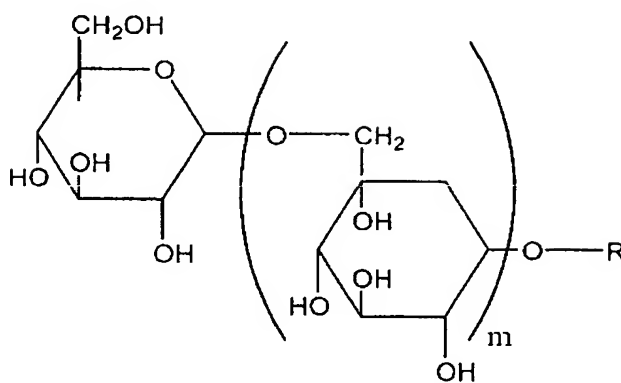


(VIId)



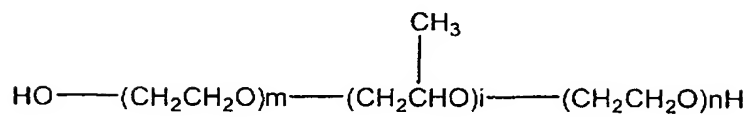
(VId)

10



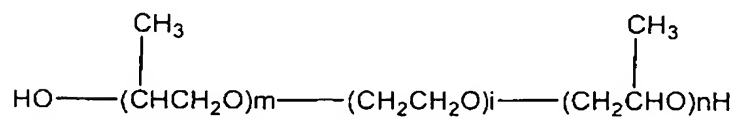
(VII)

20



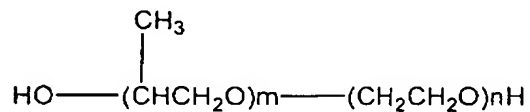
(VIIIa)

30



(VIIIb)

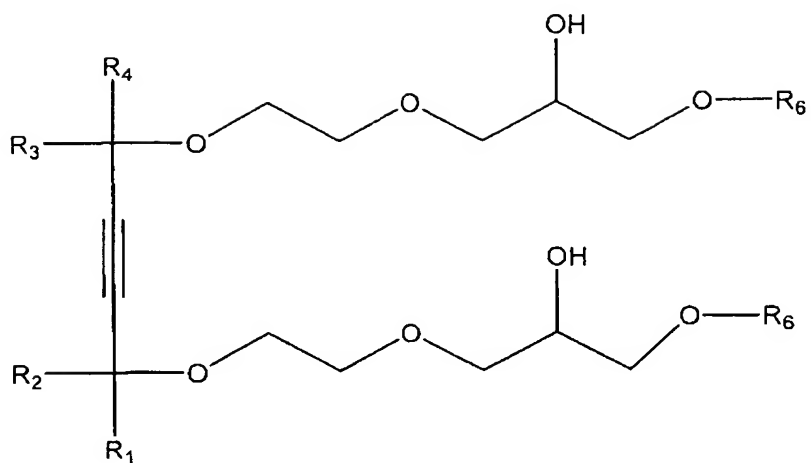
40



(VIIIc)

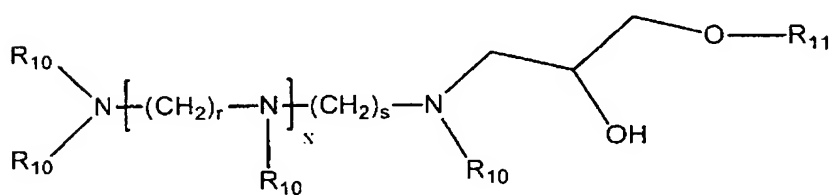
【 0 0 2 5 】

【化 4】



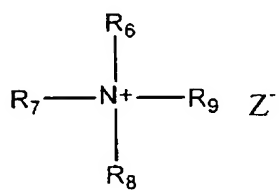
10

(IXa)



20

(IXb)



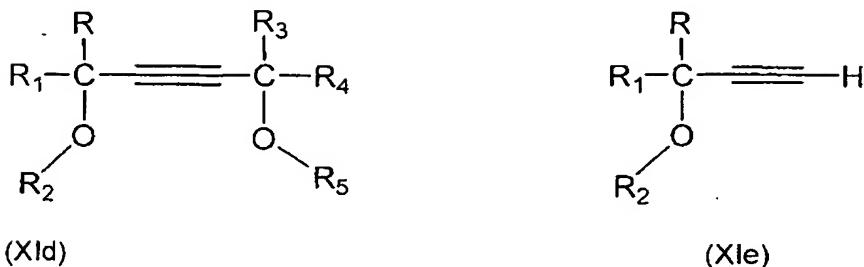
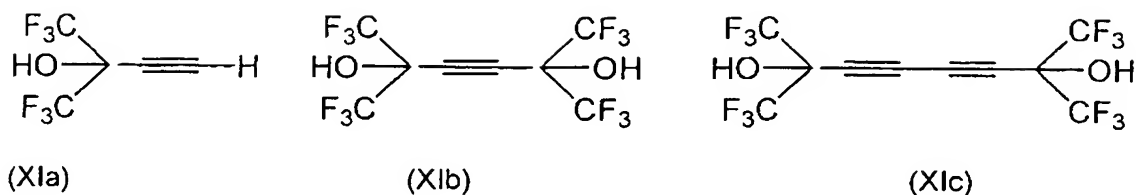
30

(X)

【 0 0 2 6 】

40

## 【化5】



10

20

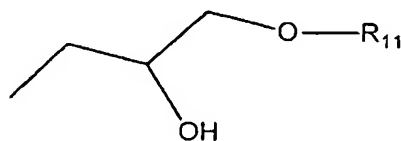
## 【0027】

上記の式のそれぞれにおいて、 $R$ 、 $R_1$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立に、2～25又は3～10の炭素原子を有する直鎖の、枝分かれした、又は環状のアルキル、フルオロアルキル又はパーフルオロアルキル基であり、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立に水素原子、1～10又は1～5の炭素原子を有する直鎖の、枝分かれした、又は環状のアルキル基、フルオロアルキル基又はパーフルオロアルキル基であり、 $R_5$ は1～10の炭素原子を有する直鎖の、枝分かれした、又は環状のアルキル、フルオロアルキル又はパーフルオロアルキル基であり、 $R_6$ は4～16の炭素原子を有する直鎖の、枝分かれした、又は環状のアルキル、フルオロアルキル又はパーフルオロアルキル基であり、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ はそれぞれ独立に、1～6の炭素原子を有する直鎖の、枝分かれした、又は環状のアルキル、フルオロアルキル又はパーフルオロアルキル基であり、 $R_{10}$ は独立にH、又は次の式で表される基であり、

30

## 【0028】

## 【化6】



40

## 【0029】

$R_{11}$ は4～22の炭素原子を有する直鎖の、枝分かれした、又は環状のアルキル基であり、 $W$ は水素原子又はアルキニル基であり、 $X$ 及び $Y$ は水素原子か又はヒドロキシル基のいずれかであり、 $Z^-$ は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アセテート基又はカルボキシレート基のいずれかであり、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ はそれぞれ独立に0～20の範囲の数であり、 $r$ 及び $s$ はそれぞれ独立に2又は3であり、 $t$ は0～2の範囲の数であり、 $i$ は0～20の範囲の数であり、 $x$ は1～6の範囲の数であり、 $M$ は一価の金属イオン又はアンモニウ

50

ムイオンである。

### 【0030】

少なくとも1種の添加剤は、例えば1以上のヒドロキシル基を有する高分子アルコールなどの、アルキルアルコールでもよい。典型的なアルキルアルコール又は高分子アルコールには、ソルビトールなどの糖アルコール又はポリビニルアルコールがある。少なくとも1種の添加剤は、アルキルアルコール、アルキルエトキシレート、又はそれらのプロピレンオキシド誘導体でもよい。液浸流体中で少なくとも1種の添加剤として使用することができる典型的なアルキルアルコール、アルキルエトキシレート又はそれらのプロピレンオキシド誘導体は、式I V a ~ I V eにより表すことができる。式I V dの添加剤の具体例は、2, 4, 7, 9-テトラメチル-4, 7-デカンジオールである。式I V eの添加剤の例には、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール及び2, 6-ジメチル-4-ヘプタノールがあるが、これらに限定はされない。少なくとも1種の添加剤は、アルキルカルボキシレートなどのアルキル酸エステルでもよい。液浸流体中で少なくとも1種の添加剤として使用することができる典型的なアルキルカルボキシレート又はアルキル酸エステルは、式V a ~ V cにより表すことができる。式V aの添加剤の例には酒石酸ジイソペンチルがあるが、これに限定はされない。少なくとも1種の添加剤は、第一、第二及び第三アミンを含めて1つ又は複数のアミン基を有するアルキルアミン、又はアルキルアミンエトキシレートでもよい。液浸流体中で少なくとも1種の添加剤として使用することができる典型的なアルキルアミン又はアルキルアミンエトキシレートは、式V I a ~ V I eにより表すことができる。式V I aの添加剤の例には、N, N'-ビス(1, 3-ジメチルブチル)エチレンジアミンがあるが、これに限定はされない。少なくとも1種の添加剤はアルキルポリグリコシドでもよい。液浸流体中で少なくとも1種の添加剤として使用することができる典型的なアルキルポリグリコシドは式V I Iにより表される。少なくとも1種の添加剤は、ブロックオリゴマー又はエチレン及びプロピレンオキシドのポリマーでもよい。液浸流体中で少なくとも1種の添加剤として使用することができる典型的なブロックオリゴマー又はエチレン及びプロピレンオキシドのポリマーは、式V I I I a ~ V I I I cにより表すことができる。少なくとも1種の添加剤は、グリシジルエーテル又は、アルキルアミン、アルキルジアミン、アルキルアルコールもしくはアセチレン列アルコールとのグルカミン誘導体でもよい。液浸流体中で少なくとも1種の添加剤として使用することができる典型的なグリシジルエーテル又はグルカミン誘導体は、式I X a ~ I X bにより表すことができる。式I X bの添加剤の例には、ジエチレントリアミンとn-ブチルグリシジルエーテルの付加物があるが、これに限定はされない。少なくとも1種の添加剤は、例えばアルキル尿素又はジアルキル尿素などのような、尿素でもよい。少なくとも1種の添加剤は、フッ素化又は部分的にフッ素化されているアセチレン列アルコール又はジオール及びそれらの誘導体でもよい。液浸流体中で少なくとも1種の添加剤として使用することができる典型的なフッ素化又は部分的にフッ素化されているアセチレン列アルコール又はジオール及びそれらの誘導体は、式X I a ~ X I eにより表すことができる。式X I aの添加剤の例にはヘキサフルオロプロパノールアセチレンがあるが、これに限定はされない。

### 【0031】

少なくとも1種の添加剤は、キャリア媒体が少なくとも1重量%以上の水性流体を含むことを条件に、フッ素系界面活性剤でもよい。典型的なフッ素系界面活性剤には、2~10の炭素原子を有し、水素原子よりもフッ素原子が多い直鎖の、枝分かれた、又は環状のハイドロフルオロカーボンや、 $F[CF(CF_2)CF_2]_n-O-[CH_2CH_2O]_m-H$ 、 $F[CF_2(CF_3)CF_2O]_nCFHCF_3$  (式中のnは1~5の範囲の数である)、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCF_2CF_3$  (式中のnは1~5の範囲の数である)、及び $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_m-O-CF_2H$  (式中の(n+m)は1~8の範囲の数である)、パーフルオロカルボン酸のアンモニウム塩の混合物、フルオロ脂肪族エステル、25~70%の範囲の種々の重量割合のイソプロパノール水溶液中の $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(ONH_4)_y$  (式中のx=1又は2であり、y=

2 又は 1 であり、 $x + y = 3$  である）、 $[F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O]_xP(O)(OH)_y$ （式中の  $x = 1$  又は 2 であり、 $y = 2$  又は 1 であり、 $x + y = 3$  である）、4.5 重量% 酢酸水溶液中の  $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SO_3H$ 、パーフルオロオクタンのアンモニウム塩が含まれる。

#### 【0032】

一部の態様では、少なくとも 1 種の添加剤は塩でもよい。典型的な塩には、金属塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ハライド塩、硫酸塩、スルフィド塩、スルホン酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、亜リン酸塩、及びそれらの誘導体がある。金属塩の例には、塩化バリウム、フルオロリン酸カルシウム脱水物、フッ化カルシウム ( $n = 1, 4, 3, 3, 8$ )、塩化マグネシウム及び硫酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩や、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム ( $n = 1, 5, 4, 4, 3$ )、重亜硫酸ナトリウム、重硫酸セシウム、リン酸水素セシウム、メタンスルホン酸セシウム、過塩素酸セシウム及びリン酸セシウムなどのアルカリ金属塩や、塩化カドミウムなどの遷移金属塩が含まれる。一部の態様では、塩は、例えばテトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムメタンスルホネート、テトラブチルホスホニウムホスフェート、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラオクチルホスホニウムブロマイド、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート及びトリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドなどの、ホスホニウム塩でもよい。一部の態様では、塩は、例えばトリメチルスルホニウム塩のようなトリアルキルスルホニウム塩などの、スルホニウム塩でもよい。一部の態様では、塩は、硫酸塩あるいはそのアルキル又はアルキルエトキシレート誘導体、例えば硫酸ジメチル、ドデシル硫酸ナトリウム塩、メチル（トリブチル）ホスホニウムメチルスルフェート、ドデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、硫酸亜鉛、硫酸カドミウム、硫酸セシウム及び硫酸ランタンなどでもよい。一部の態様では、塩は、例えばアルキルスルホネート、アルキルエトキシレートスルホネート、アダマンテメタンスルホネート、アダマンタンスルホン酸カリウム及びキシレンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩でもよい。一部の態様では、塩は、例えば塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、フッ化アルミニウム及びヨウ化アルミニウムなどの、ハライド塩でもよい。少なくとも 1 種の添加剤は、アルキルアンモニウム塩などのアンモニウム塩でもよい。

#### 【0033】

一部の態様では、少なくとも 1 種の添加剤は電解質でもよい。一部の特定の態様では、電解質は、水の屈折率以上の屈折率、及び  $140 \sim 365 \text{ nm}$  の範囲の作業波長で  $1 \text{ cm}^{-1}$  未満又は  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  未満の比吸光度を示すことができる。作業波長が  $193 \text{ nm}$  である態様では、屈折率は  $1.44$  以上である。

#### 【0034】

一部の態様では、液浸流体はイオン性液体を含むことができる。ここで使用する「イオン性液体」という用語は、室温又は室温近くで液体である有機塩のことである。これらの態様では、イオン性液体は、例えば水性流体及び／又は非水性流体への、添加剤として液浸流体に加えることができる。ここで使用することができる好適なイオン性液体の例には、ランタン III トリフルオロメタンスルホネート、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスホネート、テトラブチルホスホニウム、トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート、テトラエチルアンモニウムビス（マロナト（2-）ボレート及び 1-エチル-1-メチルピロリジニウムヘキサフルオロホスフェート）が含まれる。

#### 【0035】

種々の他の成分を液浸流体に任意に加えてもよい。これらの成分には、安定剤、溶解助剤、着色剤、湿潤剤、消泡剤、緩衝剤及びその他の追加の界面活性剤があるが、これらに限定はされない。一般的に、これらの添加剤のそれぞれの量は、液浸流体の全重量を基準にして、約  $0.0001 \sim 1$  重量%、又は約  $0.0001 \sim 0.1$  重量%であろう。液浸流体に 1 種以上の追加の界面活性剤が加えられる態様では、界面活性剤は、ここに開示さ

10

20

30

40

50

れている界面活性剤又は参考文献のMcCutcheon's Emulsifiers and Detergentsに提示されている界面活性剤のいずれでもよい。

#### 【0036】

液浸流体が少なくとも1種の添加剤を含有する態様では、液浸流体は、少なくとも1種の添加剤を水性及び／又は非水性流体であることができる少なくとも1種のキャリア媒体及び全ての追加成分と混合することにより調製することができる。一部の態様では、超純水又はHPLC水などの1種以上の水性流体を、約1ppmから最大溶解限度までの、又は約1ppmから約50重量%までの、又は約10ppmから約10,000ppmまでの、少なくとも1種の添加剤と混合して、液浸流体を得る。別な態様では、約1ppmから最大溶解限度までの、又は約1ppmから約50重量%までの、又は約10ppmから約10,000ppmまでの少なくとも1種の添加剤を、均一な混合物が形成されるまで1種以上の水性流体と混合し、次いで1種以上の非水性流体と混ぜ合わせて、液浸流体を得る。更なる態様では、ここに開示する流体などのような1種以上の非水性流体を、約1ppmから最大溶解限度までの少なくとも1種の添加剤と混合して、液浸流体を得る。前述の態様において、混合は、約20～60℃又は約40～60℃の温度範囲で行って、含有成分の溶解の効果を挙げ、そして均一な混合物を得ることができる。結果として得られる液浸流体を随意にろ過して、基材を傷つけかねない未溶解の粒子を除去してもよい。

#### 【0037】

別な態様において、液浸流体は、キャリア媒体、すなわち少なくとも1種の水性流体、少なくとも1種の非水性流体、及びそれらの混合物を含むことができる。液浸流体が複数のキャリア媒体の混合物である態様では、混合を約20～60℃又は40～60℃の温度範囲で行って均一な混合物を得ることができる。

#### 【0038】

液浸流体を使用して、フォトレジスト又はレジストコーティングを塗布した基材の表面の少なくとも一部分を処理することが好ましい。好適な基材には、ガリウムヒ素(GaAs)、ケイ素(シリコン)、タンタル、銅、セラミックス、アルミニウム／銅合金、ポリイミドなどの材料や、結晶性シリコン、ポリシリコン、アモルファスシリコン、エピタキシャルシリコン、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )、窒化ケイ素、ドーパされた二酸化ケイ素などのケイ素を含有する合成物などがあるが、基材はこれらに限定されない。更なる典型的な基材には、ケイ素、アルミニウム又は高分子樹脂がある。一部の態様では、液浸流体は、フォトレジストを塗布した基材又はレジスト塗布基材の少なくとも一部分と接触し、そしてレジストコーティングと実質的に非反応性である。典型的なレジストコーティングには、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノールコポリマー、又はp-ヒドロキシスチレンとt-ブチルアクリレートのコポリマーがあるが、これらに限定はされない。

#### 【0039】

液浸流体は、フォトレジストコーティングを塗布した基材の少なくとも一部分に適用される。次いで、フォトレジスト塗布基材を光学装置により放射線に暴露して、フォトレジストコーティングによりもたらされるパターンを得る。使用することができる放射線源の例には、紫外(UV)光、電子線、X線、レーザー、ランプ又はイオンビームがある。一部の態様では、放射線源は、例えば193nm及び157nmといったような、作業波長140nm～365nmの範囲の波長の光を発する。態様によっては、露光工程の前に、プリベーク又はソフトベーク工程を実施することができる。このプリベーク又はソフトベーク工程は、例えばホットプレート上にて90℃～150℃の温度範囲で30～120秒間、行うことができる。

#### 【0040】

フォトレジストコーティングがポジ型かネガ型かにより、放射線は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム又はその他の塩基を含有する処理溶液などの、後に適用されるアルカリ性現像液への、その溶解性を増加させるか又は低下させる。現像液の更なる例には、米国特許第6455234号、第6268115号、第6238849号、第6127101号、及び第6120978号各明

10

20

30

40

50

細書に提示されているものがある。ポジ型フォトレジストコーティングでは、放射線からマスクされている領域が現像後に残り、その一方、露光された領域は溶解してなくなる。ネガ型フォトレジストコーティングでは逆のことが起こる。本発明の液浸流体は、ポジ型又はネガ型のいずれのフォトレジストコーティングを有する基材でも好適に処理できる。パターンニングされたフォトレジスト画像は、静止現像、浸漬現像、スプレー現像又はパドル現像を含めた、とは言えそれらには限定されない、いろいろな手段により現像することができる。パターンニングされたフォトレジスト画像の現像後、基材をベークしてフォトレジスト中に含まれるポリマーを硬化させる。ベーク工程は、例えば70℃～150℃の温度範囲で30～120秒間行うことができる。

#### 【0041】

典型的な液浸リソグラフィプロセスは、レンズなどの光学装置の下にレジスト塗布基材又はウエハを支持して配置する、サーボモーター駆動のウエハステージを有する装置を利用する。光学装置は、プリズム、鏡又はそれらの組み合わせでもよい。液浸流体を、1つ又は複数のノズルを通してレジスト塗布基材の少なくとも1部分に供給して、液だまり (puddle) を形成する。次いで、作業波長の光を発する放射線源がレンズと露光前のレジスト塗布基材の少なくとも1部分へ液浸流体の液だまりを通して進む。

#### 【0042】

液浸流体は、調製済み溶液としてフォトレジスト塗布基材に適用されるのが好ましい。しかし、別な態様では、液浸流体は、基材表面との接触の直前又は接触中に、適用流中で調製してもよい。例えば、一定量の1種以上の添加剤を、水性流体及び／又は非水性流体媒体又は随意に添加剤を含む液浸流体の連続流中に注入して、当該液浸流体を作ることができる。本発明の一部の態様では、少なくとも1種の添加剤の一部分を、液浸流体の適用後の基材に加えてもよい。本発明の更にほかの態様では、少なくとも1種の添加剤は、カートリッジ又はフィルターなどの高表面積装置（それは他の構成要素を含んでいてもいなくてもよい）の材料上に被着させること、又はそのような材料を構成することもできる。その結果、水性流体及び／又は非水性流体の流れはカートリッジ又はフィルターを通過して、それにより液浸流体を形成する。本発明の更に別の態様では、液浸流体を接触工程中に調製する。これに関しては、少なくとも1種の添加剤をドロPPER又は他の手段により基材表面へ導入する。次いで、水性流体及び／又は非水性流体媒体を基材表面に導入し、そして基材表面上で少なくとも1種の添加剤と混合して、それにより液浸流体を形成する。

#### 【0043】

本発明の別な態様では、少なくとも1種の添加剤を含む濃縮組成物を用意し、水性流体及び／又は非水性流体媒体で希釈して液浸流体を提供してもよい。本発明の濃縮組成物、又は「濃縮物」は、所望の濃度とpHにその濃縮物を希釈するのを可能にする。濃縮物はまた、製品の貯蔵寿命を延ばし、出荷と貯蔵を容易にするのも可能にする。

#### 【0044】

液浸流体と基材表面とを接触せせるのに、種々の手段を利用することができる。接触工程の実際の条件（すなわち、温度、時間など）は広範囲に変えることができ、一般的に様々な因子、限定はされないが例えば、基材表面上の残留物の性質と量、基材表面の疎水性又は親水性などに依存する。接触工程は、動的な方法、例えば基材表面上へ液浸流体を適用するためのストリームラインプロセスなどか、静的な方法、例えば液だまりの応用などのいずれかで行うことができる。液浸流体を、連続プロセスなどの動的な方法で基材表面上に噴霧して、あるいは静的な方法で表面上に噴霧して、残留させてもよい。接触工程の所要時間、又は液浸流体が基材表面に接触する時間は、1秒未満から数百秒まで様々でよい。好ましくは、所要時間は1～200秒、又は1～150秒、又は1～40秒の範囲であることができる。接触工程の温度範囲は、10から100℃まで、又は10から40℃まで様々でよい。

#### 【実施例】

#### 【0045】

10

20

30

40

50

## (例1) 動的表面張力

動的表面張力(DST)データを、Langmuir 1986, 2, pp 428-432に記載されている最大気泡圧力法により集めた。データは、ノースカロライナ州CharlotteのKrusss, Inc. 製Krusss BP2気泡圧力表面張力計(bubble pressure tensiometer)を用いて0.1気泡/秒(b/s)~20b/sの範囲の気泡速度で集めた。

【0046】

この動的表面張力データは、準平衡(0.1b/s)から比較的高い表面創出速度(20b/s)までの状態における、少なくとも1種の添加剤の性能についての情報をもたらす。高い気泡速度は、液浸リソグラフィプロセスにおける動的液体注入工程に対応することができる。動的表面張力が高い気泡速度で超純水のそれ(すなわち20b/sで70~72ダイン/cm)より低くなり、とりわけフォトレジスト塗布基材の濡れをより良好にすることが望ましい。表Iは、100mLの量の水溶性流体超純水に加えられた種々の濃度のアルキルジオール添加剤2, 4, 7, 9-テトラメチル-4, 7-デカンジオールを含む液浸流体のDSTを提示する。このアルキルジオール添加剤は、均一な溶液とするため攪拌しながら周囲温度で超純水に加えられる。液浸流体は、高い泡速度で、水の動的表面張力すなわち72ダイン/cmよりも低い動的表面張力を示した。これは、本発明の液浸流体が動的プロセスにおいて水の表面張力を低下させるのに効果的であることを示している。

【0047】

【表1】

表1: 動的表面張力

添加剤濃度	DST (ダイン/cm) 0.1b/s	DST (ダイン/cm) 1b/s	DST (ダイン/cm) 6b/s	DST (ダイン/cm) 15b/s	DST (ダイン/cm) 20b/s
0.01wt%	48.7	54.0	61.9	67.8	69.0
0.03wt%	41.8	43.7	47.5	53.6	56.5
0.05wt%	38.5	39.6	41.8	45.6	47.6

【0048】

## (例2) 濡れ特性

アルキルジオール添加剤2, 4, 7, 9-テトラメチル-4, 7-デカンジオールを含む液浸流体の濡れ特性と、比較として超純水の濡れ特性を、ノースカロライナ州CharlotteのKrusss USAにより提供されるG10/D SA 10 Krusssドロップシェイプアナライザーで、セシルドロップ(Sessile drop)法を利用して測定した。この方法では、フォトレジスト塗布基材の表面の局所的な領域の濡れ特性を、水性現像溶液の液滴のベースラインと液滴低部における接線との間の接触角を測定することにより評価する。高速カメラで、毎秒2フレームのスピードで液滴の広がりを2分間捕らえ、接触角を測定した。フォトレジストは、典型的なアクリレートタイプの193nmレジストである。

【0049】

一般的に、小さい接触角は、レジスト表面の濡れ特性がより良好であることを示す。表IIが示すように、添加剤の添加によりレジスト表面の濡れが向上した。

【0050】

【表 2】

表 11 : 超純水と浸漬流体の接触角の比較

流体	接触角 (0 秒)	接触角 (5 秒)	接触角 (10 秒)	接触角 (30 秒)
超純水	62.9	62.9	62.5	61.6
0.02 wt % 添加剤	54.1	53.5	52.8	51.8

10

## 【0051】

(例 2 a ~ 2 e 及び比較例 (HPLC 水))

0.01 重量%すなわち 100 ppm の量の以下の添加剤、すなわち、疎水変性アセチレン列ジオールすなわちオキシラン [(2-エチルヘキシル) オキシ] メチル -, R x p r o d w / ポリエチレングリコールエーテルと 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール (2:1)、2, 4, 7, 9-テトラメチル-4, 7-デカンジオール、エトキシ化 2, 4, 7, 9-テトラメチル-4, 7-デカンジオール、ポリシロキサン-ポリエステルコポリマーすなわちペンシルバニア州 M c D o n a l d の G o l d s c h m i d t C h e m i c a l 製 T E G O W E T (商標)、及びエトキシ化非イオン性フッ素系界面活性剤すなわちデラウェア州 W i l m i n g t o n の D u p o n t 製の、式  $F(CF_2CF_2)_{1-7}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$  (この式の  $y=0 \sim$  約 15) を有する Z O N Y L T (商標) F S O を、おのおの A l d r i c h C h e m i c a l 製の水性流体 H P L C 水の 100 mL と混合して、それぞれ液浸流体 2 a ~ 2 e を得た。これらの添加剤は、均一な混合物とするため攪拌しながら周囲温度で水性流体の H P L C に加えた。液浸流体 2 a ~ 2 e 及び比較としての H P L C 水のそれぞれについて未露光の 193 nm フォトリジストを塗布した基材で測定した動的接触角測定値、すなわち所定時間にまたがる接触角測定値を、例 2 に開示した方法に従って得た。動的接触角測定の結果を図 1 に提示する。

20

## 【0052】

(例 3)

紫外線スペクトロメータにより液浸流体の吸光度を測定した。波長を 210 nm から 185 nm まで走査した。図 2 に示すとおり、波長 193 nm で、2, 4, 7, 9-テトラメチル-4, 7-デカンジオール添加剤を 0.02 wt % 添加したものが、吸光度をわずかに増加させただけであった。この添加剤は、レジストの接触角を 15 % 低下させるに十分である一方で、吸光度を 0.03 ~ 0.05  $cm^{-1}$  増加させるだけである。この吸光度は、95 % を超える全透過率を維持する、光学系とレジスト表面の間の 1 mm の作業距離を可能にするのに十分低い。向上した濡れは、ウェハ全体のより均一な画像形成につながり、画像の解像度を改善することが可能である。

30

## 【0053】

(例 4)

水晶微量天秤 (QCM) を利用して、未露光の 193 nm フォトリジスト溶液の膜厚の変化を調べた。C H I n s t r u m e n t s のモデル C H I 405 を、ドライバ及び高分解能周波数計数器として使用した。この装置はフローセル付きであった。水晶振動子は、I n t e r n a t i o n a l C r y s t a l M a n u f a c t u r i n g 製であった。電極は金で、厚さ 1000 Å、直径 0.201 インチであった。結晶共振周波数は 7.995 MHz  $\pm$  10 Hz であった。水晶振動子をフォトリジスト溶液でスピンコートした。スピンのやり方は、毎分 1200 回転 (RPM) で 30 秒及び 3000 RPM で 10 秒であった。塗布後ベーク (PAB) は 125 °C で 4 分であった。次いで、振動子を所望の時間紫外光に暴露した。次いで、各振動子をセンサープローブに載せ、液体フローセ

40

50

ル内に配置した。装置の制御は、CHIソフトウェアプログラムを使用してDe11社のPCにより行った。周波数データを0.01秒ごとに集めた。データ取得プロセスに不調がないようにするため、データ取得が始まって15秒後に、少なくとも1種の添加剤を0.01重量%含む液浸流体の流れを開始した。フローセルを通り抜ける滞留時間は約2秒であった。実験を2分後に停止した。図3は、超純水100ml中に添加剤のジメチル-4-ヘプタノール、疎水変性アセチレン列ジオール及びエトキシシル化非イオン性フッ素系界面活性剤を0.01重量%すなわち100ppm含有する液浸流体と、比較としての超純水についての、nm単位での膜厚の変化を比較するものである。

【0054】

(例5)

水性流体の超純水200ml中に少なくとも1種の添加剤を0.01重量%含有する種々の液浸流体を、混合して均一な溶液を形成することにより室温で調製した。各液浸流体を、Ross-Milesの発泡高さ試験又はASTM D 1173-53を使用して、泡の消滅について試験した。各液浸流体についてのこの試験の結果を表IIIに提示する。

【0055】

【表3】

表III

添加剤	初期の泡高さ (cm)	泡のなくなる までの時間 (秒)	動的泡高さ (1)
2, 4, 7, 9-テトラメチルデカン-4, 7-ジオール	0	0	0
2-ヒドロキシコハク酸ジブチルエステル	1.5	0	0
エトキシシル化2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール	1.3	30	0
疎水変性アセチレン列ジオール	1.7	>300	1.0
ポリシロキサン-ポリエステルコポリマー	0.4	3	0

(1) cmで測定した、1分後に残留している泡

【0056】

(例6a~6j)

混合して均一な溶液を形成することにより室温で種々の液浸流体を調製した。液浸流体を構成するキャリア媒体、及び存在する場合の液浸流体中の添加剤を、表IVに提示する。典型的な液浸流体及び比較例のHPLC水の光学的特性、すなわち吸収、絶対屈折率、及び温度による屈折率の変化( $dn/dT$ )を測定した。その結果を表IVに提示する。図4は、ここに開示した種々の液浸流体の波長193nmでの絶対屈折率を比較する。吸収、すなわち $A/I$ は、Perkin-Elmer製のダブルビーム紫外-可視光Lambda 900スペクトロメータを使用して波長193nmで測定した。絶対屈折率は、波長193nm及び温度21.5℃で、VUV Hilger-Chance屈折率計/角度計と称される実験ユニットを使用して測定した。温度による屈折率の変化( $dn/dT$ )は、V溝溶融シリカセル中の流体試料を角度計に配置して測定した。角度計は温度制御され、そして厳密な温度制御下( $\pm 0.01^\circ\text{C}$ )で大気からシールされる。角度計により、波長193nm又は157nmで500 $\mu\text{m}$ 以上の吸収経路長の絶対屈折率の測定値を

10

20

30

40

50

得た。

【0057】

表 I V の結果は、ここに記載の液浸流体が、比較例すなわち水に対してより高い屈折率及びゼロの  $dn/dT$  をもたらしうることができることを示している。場合によっては、相対的により高い屈折率を有する液浸流体が、サブ 45 nm ノードに必要な開口数 ( $NA > 1$ ) を可能にすることができる。これらの流体の利用により、より深い焦点深度を得ることも可能になり、水系の 193 nm の浸漬リソグラフィと超紫外線リソグラフィとの間隙を埋めることができる。

【0058】

液浸流体 6 b、6 g、6 j、6 k 及び 6 k と、比較としての H P L C 水について未露光の 193 nm フォトリソレジスト塗布基材で測定した動的接触角測定値、すなわち所定の時間にまたがる接触角測定値を、例 2 に開示した方法に従って得た。動的接触角測定の結果を図 5 に示す。

10

【0059】

【表 4】

表 IV

例	添加剤	キャリア媒体	193 nm での吸収 ( $\text{cm}^{-1}$ )	193 nm での n (21.5°C)	$dn/dT$ (°C)
比較例	—	水 (HPLC)	0.0400	1.4366	$-1.00 \times 10^{-4}$
例 6 a	硫酸亜鉛 (50%)	水 (HPLC) (50%)	3.3050	1.4884	$-1.60 \times 10^{-4}$
例 6 b	メタンスルホン酸 セリウム (70%)	水 (HPLC) (30%)	1.9390	1.5154	—
例 6 c	トリメチルスルホ ニウムメチルスル フェート (40%)	水 (HPLC) (60%)	2.6230	1.4885	—
例 6 d	—	1, 3-ブタン ジオール	5.4860	1.4656	$-1.60 \times 10^{-4}$
例 6 e	ポリビニル アルコール (10%)	水 (HPLC) (90%)	5.3970	1.4556	$7.90 \times 10^{-5}$
例 6 f	—	グリセロール	>6	1.6159	$-2.88 \times 10^{-4}$
例 6 g	—	ドデカン	1.1440	1.5573	—
例 6 h	—	ビスクロヘキシ ル	>6	1.6438	$-7.30 \times 10^{-4}$
例 6 i	—	シクロヘキサン	1.5230	1.5655	—
例 6 j	—	メタンスルホン 酸 (50%) / 水 (HPLC) (50%)	0.9400	1.5010	$-2.50 \times 10^{-4}$
例 6 k	—	デカリン	>6	1.5606	—
例 6 l	—	グリセロール (50%) / 水 (HPLC) (50%)	>6	1.5727	—

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図 1】 未露光の 193 nm フォトリソグレイストに対する本発明の液浸流体の種々の態様の動的接触角測定値を提示する図である。

50

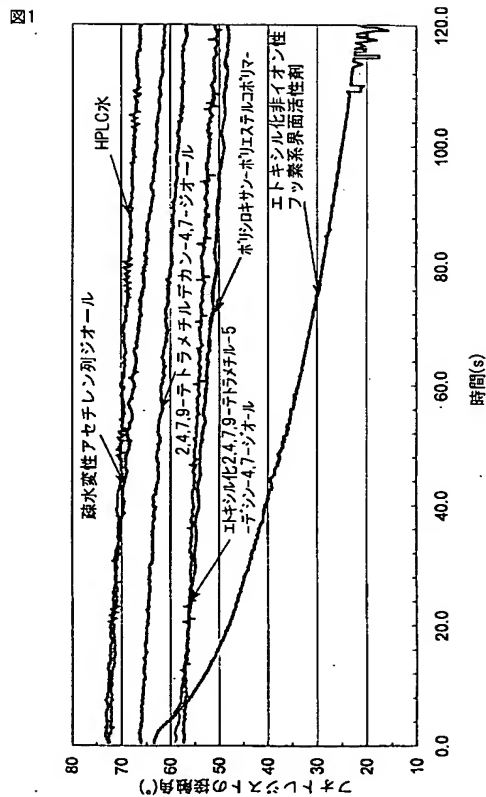
【図 2】紫外線スペクトロメータを用いて測定した、超純水及び本発明の液浸流体の態様の吸光度スペクトルを提示する図である。

【図 3】超純水と比較した、本発明の液浸流体の種々の態様の膜厚 (nm) の変化を提示する図である。

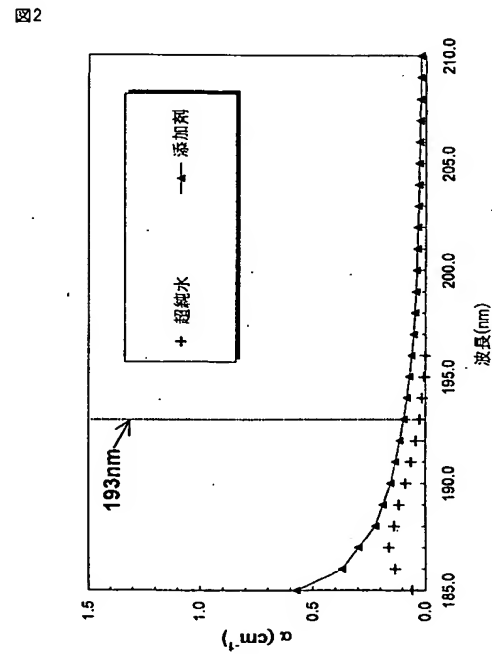
【図 4】波長 193 nm で測定したここに開示する種々の液浸流体の絶対屈折率を比較する図である。

【図 5】未露光の 193 nm フォトリソレジストに対する本発明の液浸流体の種々の態様の動的接触角測定値を提示する図である。

【図 1】

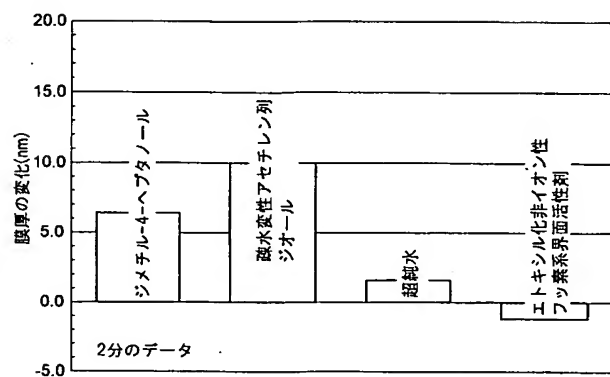


【図 2】



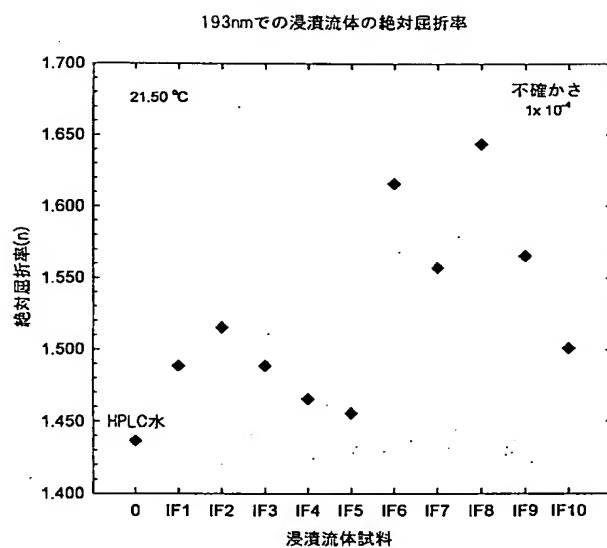
【図3】

図3



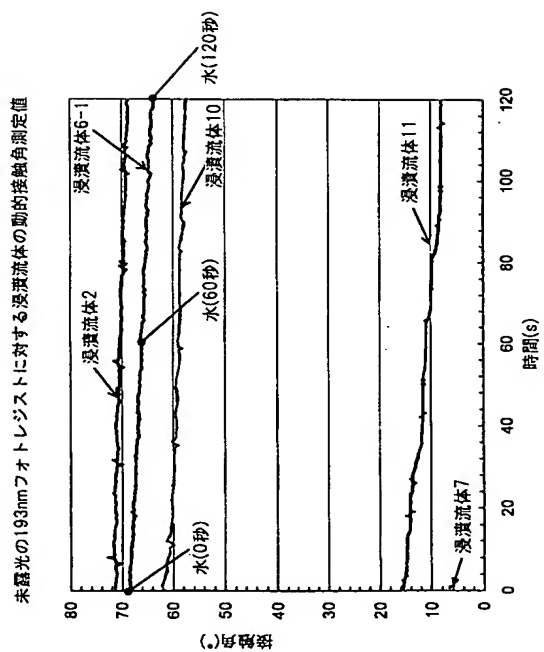
【図4】

図4



【図5】

図5



フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ペン ザン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18951, クエーカータウン, グレイ フォックス サークル 1344

(72)発明者 ブリジット マリア バッドラル

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18018, ベスレヘム, ハイ ストリート 455

(72)発明者 ジーン エベラッド パリス

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18036, クーパーズバーグ, ペパーミント ロード 1953

(72)発明者 レスリー コックス バーバー

アメリカ合衆国, アリゾナ 85331, ケープ クリーク, イースト サンダー ホーク ロード 5418

Fターム(参考) 5F046 BA04 CA04 DA07

【外国語明細書】

2005252239000001.pdf